

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания

ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ

ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Направление подготовки/специальность	21.03.01 Нефтегазовое дело
Направленность (профиль)/специализация	«Эксплуатация и обслуживание объектов транспорта, хранения и переработки нефти и газа»
Форма обучения	Очная
Год начала обучения	
Реализуется в	8 семестре

Содержание

Введение

Практическое занятие №1. Альтернативные виды энергии и их роль в мировом энергобалансе	5
Практическое занятие №2. Компримированные газы	9
Практическое занятие № 3. Сжиженные попутные нефтяные газы (сжиженный нефтяной газ- СНГ)	17
Практическое занятие №4 Биогаз	24
Практическое занятие №5 Производство жидких биотоплив	29
Практическое занятие №6Технология переработки природных нефтебитумов.	36
Практическое занятие №7 Горючие сланцы	41
Практическое занятие №8 Коксование углей	46
Практическое занятие № 9 Получение углеводородов и метанола из синтез-газа.....	55
Практическое занятие №10 Экономические и экологические проблемы получения и альтернативных топлив.	58
Список рекомендуемой литературы	62

Введение

Целью изучения дисциплины является формирование набора профессиональных компетенций выпускника по направлению подготовки 21.03.01 Нефтегазовое дело.

В задачи изучения дисциплины входит формирование у студентов знаний о принципах устойчивого функционирования отрасли нефтеобеспечения, о существующем и разрабатываемом ассортименте нефтепродуктов; также для эффективной работы предприятий нефтепереработки и нефтеобеспечения необходимо понимать суть, методы и принципы маркетинга нефтепродуктов.

Дисциплина относится к профессиональному циклу Б1.В.04 (вариативная часть, дисциплины по выбору). Ее освоение происходит в 8 семестре.

Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины:

ПК-1	Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья
------	--

Практическое занятие №1.

Альтернативные виды энергии и их роль в мировом энергобалансе.

Цель: Приобретение знаний и практических навыков в современных условиях развития альтернативных технологий в нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать альтернативные виды энергии;

Умения: уметь определять перспективные и конкурентноспособные источники энергии;

Компетенции или их части:

- Способность обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-1)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для получения моторных топлив из альтернативных источников сырья на предприятиях и подразделениях нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Теоретическая часть

Согласно классическим представлениям, в мире существует три основных вида возобновляемых видов энергии: солнечная энергия, тепловая энергия Земли и энергия орбитального вращения Земли и планет Солнечной системы.

Солнечная энергия частично превращается в рассеянную энергию воды, воздуха и поверхностного слоя Земли. **Энергия Земли** (геотермальная энергия) является результатом тепловых процессов в ядре Земли и сухих породах толщи земной коры. **Энергия орбитального вращения планет** сопряжена с энергией морских приливов.

К возобновляемым источникам энергии многие специалисты относят также источники, позволяющие вырабатывать энергию на основе постоянных или периодически повторяющихся природных процессов в природе, жизненных циклов растительного или животного мира, а также жизнедеятельности человеческого сообщества. История создания и использования устройств, работающих за счет ветра и воды (мельницы), насчитывает более двух тысяч лет, а первый ветроэнергетический агрегат постоянного тока появился в конце XIX в.

В настоящее время мощность ветроэнергетических установок и ветро-энергетических систем, по разным оценкам, составляет от 10 до 20 ГВт. Развитие этой сферы использования возобновляемых видов энергии вызвало к жизни новую отрасль промышленности – ветроэнергетическое машиностроение. По-видимому, этот вид возобновляемых видов энергии сохранит свое преобладающее положение среди альтернативных видов энергии.

Второе место в мире по масштабам применения возобновляемых видов энергии сохраняет геотермальная энергия. Суммарная мировая мощность геотермальных энергетических станций составляет не менее 6 ГВт. Однако такие станции географически привязаны к месторождениям пирогидротерм или к термоаномалиям, что ограничивает область их применения.

Далее следует солнечная энергия, которая используется в основном для выработки тепла коммунально-бытового горячего водоснабжения и теплоснабжения. В настоящее время мощность плоских солнечных коллекторов, суммарная площадь которых достигла 2 млн. кв. м, составляет не менее $5 \cdot 10^6$ Гкал тепла. Все активнее развивается сфера преобразования солнечной энергии в электроэнергию. Здесь используется два метода: – термодинамический и фотоэлектрический, причем последний лидирует со значительным отрывом. Суммарная мировая мощность автономных фотоэлектрических установок достигла 500 ГВт.

Не менее интенсивно развивается использование энергии биомассы (отходы сельскохозяйственного производства, деревообработки, другие растительные отходы, а также органические отходы, в т.ч. городской мусор).

В последние годы наблюдается рост интереса к созданию и использованию малых гидроэлектростанций, формируемых на основе современных технологий, средств автоматизации и дистанционного управления. В гораздо меньших размерах используется энергия приливных электростанций. По настоящему крупной приливной электростанцией можно считать лишь одну станцию во Франции. Еще меньше развито использование океанических и морских волн, но эксперименты в этом направлении проводятся. Согласно прогнозу Департамента информации Министерства энергетики США, динамика выработки энергии за счет возобновляемых источников энергии в период до 2030 г. будет характеризоваться данными, приведенными в таблице 1 (при анализе использовалась Британская топливная единица – BTU: 1 кВт $\approx$ 3412 BTU/ч; 1000 BTU/ч $\approx$ 293 Вт. Один баррель нефти содержит $5,825 \cdot 10^6$ BTU. Одна тысяча кубических метров природного газа содержит 35 800 000 BTU).

Как видно из приведенных расчетов, доля выработки энергии из возобновляемых источников вряд ли превысит несколько процентов.

Таблица 1 – Динамика выработки энергии за счет возобновляемых источников

Показатели	2010г.	2020г.	2030г.
Энергия воды 10^{15} BTU	2,92	3,0	3,0
Темпы роста, %/год	0,8	0,5	-
Биомасса 10^{15} BTU	4,05	6,42	8,12
Темпы роста, %/год	8,3	9,46	4,8
Прочие 10^{15} BTU	1,51	5,7	4,0
Темпы роста, %/год	14,4	2,1	2,1

Преимущество возобновляемых источников энергии заключается в их практической неистощимости, позитивном влиянии на сохранение теплового баланса планеты, доступности применения, возможности одновременного использования земель для хозяйственных и энергетических целей, возможности использования участков земли, не приспособленных для хозяйственных целей, отсутствии потребности в водных ресурсах, в частности, для солнечных и ветровых электростанций. Многие процессы использования возобновляемых источников энергии являются экологически более приемлемыми, чем при использовании углеводородов.

Однако надо отметить, что хотя возобновляемые источники энергии являются «бесплатными», для их использования требуется дорогостоящее оборудование. Недостатки возобновляемых источников энергии заключаются в низкой плотности энергии, необходимости аккумулирования и резервирования, отсутствии развитого промышленного производства и соответствующей инфраструктуры, затоплении плодородных земель и локальном изменении климата, в частности, для крупных гидроэлектростанций.

К недостаткам ветро- и солнечной энергетики (но не технологий использования геотермальной, гидравлической энергии и биомассы) относится природная нестабильность.

Нужно иметь в виду, что успешное развитие энергетики с использованием возобновляемых источников за рубежом обусловлено стабильной поддержкой государства, выражающейся в предоставлении налоговых льгот, свободного доступа к сетям общего пользования, обязательств государства по закупке энергии, произведенной из возобновляемых источников, по фиксированным ценам, государственном финансировании НИОКР в области разработки возобновляемых источников энергии, предоставлении льготных и вообще беспроцентных кредитов, а также других преференций.

Своеобразие ситуации с использованием альтернативных видов энергии заключается в том, что в их использовании заинтересованы в основном развивающиеся страны, имеющие в наличии ресурсы возобновляемых источников энергии, но не располагающие средствами для закупки дорогостоящего оборудования и разветвленной структуры энергопотребления. Поэтому развивать и использовать альтернативные виды энергии и топлива реально могут себе позволить лишь богатые страны, в том числе те, которые практически не располагают источниками углеводородного сырья. Богатые страны проявляют интерес к возобновляемым источникам энергии и альтернативным видам топлива в основном по соображениям энергосбережения, экологии и диверсификации источников энергии.

Классификация альтернативных моторных топлив

В мировой экономике основными секторами потребления энергии являются промышленный, транспортный, жилой и коммерческий. По информации Мирового энергетического агентства (МЭА), в 2007 г. в структуре потребления энергии транспортный и промышленный сектора занимали соответственно 29 и 32%, а жилой и коммерческий – соответственно 21 и 18%. В этой связи в данной работе более подробно будут рассмотрены не все альтернативные виды энергии, а только альтернативные моторные топлива (АМТ).

Классификация альтернативных моторных топлив по видам и группам представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Виды и группы альтернативных топлив

Вид	Группа
Сжиженный (СПГ) и компримированный природный газ (КПГ)	Нефтяные топлива с добавками не нефтяного происхождения
Сжиженные углеводородные газы (СУГ)	
ДМЭ и другие эфиры	Синтетические жидкие топлива, получаемые при переработке не нефтяного сырья (GTL)
Синтетические жидкие топлива (СЖТ)	
Биотоплива	Не нефтяные топлива
Водород и топливные элементы	

Широкое распространение в мире получили газомоторные топлива, особенно сжиженные пропан и бутан, сжиженный природный газ (СПГ), сжатый (компримированный) природный газ. При их использовании в качестве моторного топлива необходима установка газового баллона на транспортное средство, а также устройства редуцирования давления газа и регулирования его расхода в соответствии с режимом работы двигателя. Необходимо также создание специальной инфраструктуры топливообеспечения (транспортировка, хранение, распределение топлива). Газомоторное топливо несколько менее эффективно по показателю объемного энергосодержания и создает некоторые проблемы с запуском двигателя в холодное время года, но зато при использовании газомоторного топлива существенно (в 1,5-2,0 раза) сокращается содержание вредных веществ в выхлопных газах автомобиля, улучшается эксплуатация двигателя благодаря высокому октановому числу газомоторного топлива. Лучшие экологические характеристики стали причиной активного продвижения газобаллонных автомобилей и газомоторных топлив на рынки многих стран. Весьма эффективно использование газомоторных топлив для муниципального транспорта в городах, особенно мегаполисах. Правительства многих стран поддерживают распространение газомоторных топлив и вводят ряд льгот при производстве и эксплуатации газобаллонных автомобилей, устанавливают цену газомоторных топлив ниже цены автобензина.

В ряде стран получили распространение бензоспиртовые топлива, например, смеси автобензина с метанолом, этанолом. Иногда (авто-, мотогонки) используется чистый метанол. Новым в основном используются смеси, содержащие 5-15% спиртов и 85-95% автобензина. Основное преимущество бензометанольных топлив – уменьшение содержания оксидов азота, оксида углерода и других вредных веществ в выхлопных газах автомобилей. Для смешения в качестве спиртов используются продукты, полученные синтетическим путем при переработке

углеводородного сырья, а также из возобновляемых видов сырья. Спиртовые топлива имеют более низкую энергоплотность по сравнению с нефтяными моторными топливами, такие топлива образуют водноспиртовые смеси, приводящие к расслаиванию топлива, спиртовые добавки отрицательно воздействуют на пластмассовые и резиновые детали двигателя. В настоящее время наибольший интерес вызывают спиртовые добавки, полученные из возобновляемых видов сырья (биотоплива).

Распространение получили также так называемые оксигенатные топлива, т.е. смеси автобензина с различными эфирами. Наиболее распространенной добавкой является метилтретбутиловый эфир МТБЭ. В США с целью улучшения экологической ситуации в мегаполисах и в штате Калифорния стал выпускаться специальный вид бензина (реформулированный бензин), содержащий добавки 5-15% МТБЭ. В период с 1992 г. по 2001 г. потребление МТБЭ в США возросло с 4,0 до 10,5 млн. т. Однако потом было обнаружено, что МТБЭ является ядовитым веществом, попадание которого в грунтовые воды может серьезно сказаться на обеспечении населения водой. В США после долгих споров с нефтепереработчиками законодатели утвердили систему постепенного отказа от МТБЭ и замены его биоэтанолом. В других странах (страны ЕС, азиатские страны, а также Россия) использование МТБЭ как компонента автобензина не запрещено, однако вместо МТБЭ в ряде стран стали использовать ЭТБЭ (этилтретбутиловый эфир).

Постепенно растущее распространение получают синтетические жидкие топлива (СЖТ). Начало их производства было положено в Германии в 30-е годы прошлого века, а технология была разработана в середине 20-х годов немецкими химиками Ф. Фишером и Х. Тропшем. В послевоенные годы производство СЖТ по немецкой технологии было освоено в ЮАР. Основным сырьем для производства СЖТ был уголь. В 1985 г. компанией Mobil в Новой Зеландии была пущена установка по производству СЖТ из природного газа. Технологическая схема включала в качестве промежуточной стадии производство метанола, однако она оказалась малоэффективной. В 1991 г. в ЮАР начала работать установка по производству СЖТ из природного газа. В 1993 г. Компания Shell ввела в эксплуатацию установку по производству СЖТ в Малайзии. В 2007 г. были проведены первые испытания крупной установки по производству СЖТ в Катаре.

Вопросы и задания

1. Возобновляемые виды энергии.
2. Использование возобновляемых видов энергии.
3. Динамика выработки энергии за счет возобновляемых источников.
4. Преимущество возобновляемых источников энергии.
5. Недостатки возобновляемых источников энергии.
6. Классификация альтернативных моторных топлив.
7. Виды и группы альтернативных топлив

Список литературы:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
2. Элверс, Б. Топлива. Производство, применение, свойства / Б. Элверс; [пер. с англ.] ; под ред. Т. Н. Митусовой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 416 с. : ил. – ISBN 978-3-527-30740-1 (англ.). – ISBN 978-5-91884-037-5.
3. Переработка нефти : теоретические и технологические аспекты / под ред. Н. Г. Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с. : ил. – ISBN 5-93969-040-8.

Практическое занятие №2. Компримированные газы.

Цель: Приобретение знаний и практических навыков в современных условиях развития альтернативных технологий в нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать преимущества и недостатки компримированных газов, как моторного топлива;

Умения: уметь выбирать технологию компримирования газов;

Компетенции или их части:

- Способность обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-1)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для получения моторных топлив из альтернативных источников сырья на предприятиях и подразделениях нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Теоретическая часть:

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА

Термин «углеводородные альтернативные топлива» на первый взгляд представляется не вполне корректным, так как абсолютно большая часть современных моторных топлив являются углеводородными. Существенное отличие альтернативных энергоносителей от традиционных в данном случае заключается в том, что они *получаются главным образом не из нефти, а из других источников*. Эти источники могут быть различными газами, низкокачественными дистиллятами, твердыми топливами и пр.

Компримированные газы

История свидетельствует, что использование газообразного топлива началось заметно раньше, чем жидких моторных топлив. Еще в тридцатые годы позапрошлого века англичанин Барнетт получил патент на газовый двигатель, а в 1860 году француз Э. Ленуар построил мотор, работающий на смеси воздуха и газа. Такой выбор никого не удивил: в то время бензина еще не было, да и горючие газы были искусственными, а не природными. Объемы производства так называемых светильных газов в развитых европейских странах были достаточно велики. Значительное развитие газовое производство получило потому, что газ стали применять не только для освещения и отопления, *но и как топливо для газомоторных двигателей*. Основным видом сырья являлся каменный уголь, а главными горючими веществами в газе были окись углерода и водород.

Особое распространение светильный газ имел для освещения железнодорожных поездов. Для их обеспечения на больших станциях устраивали заводы для приготовления газа и устанавливали два паровых насоса для «сгущения и накачивания газа в резервуары». Газ компримировали до 10 - 12 атм. Резервуары для газа емкостью 350 л помещали под вагоном. Газ дросселировался до давления 16 мм вод. ст. и использовался для питания горелок в вагонах.

Естественно, что искусственные газы не выдерживают сравнения с природными, теплотворная способность которых в несколько раз выше. К тому же все эти газы содержат окись углерода (угарный газ) и поэтому ядовиты. Наличие в воздухе, которым дышит человек, всего 0,2 % CO вызывает смерть через 30 минут, а в количестве 0,05 % приводит к легкому отравлению - головокружению, сердцебиению и одышке. Отравление определяется тем, что CO имеет в 150 раз большее химическое сродство с гемоглобином крови человека, чем кислород. В результате гемоглобин теряет способность усваивать кислород.

Природный газ долгое время не добывался. Его технические, санитарные и экономические преимущества были оценены только в 20-30-е годы XX века. А тем временем, в начале 80-х годов XIX века, Г. Даймлер создал свой двигатель внутреннего сгорания, который и заменил лошадь в первых «самодвижущихся колясках» — автомобилях. В качестве топлива в них уже был использован бензин. Лишь через 100 лет после Барнетта, в конце тридцатых годов прошлого столетия, возродилась мысль о его использовании, и появились первые газогенераторные автомобили. Газ вырабатывался в топке, а оттуда подавался в двигатель. Природный газ стали использовать еще позже.

Сейчас не вызывает сомнения, что газ, как моторное топливо, не только не уступает бензину, но и превосходит его по комплексу основных свойств. Среднее октановое число природного газа (ОЧ) - 105. Для любых углеводородных природных газов можно рассчитать ОЧ на основе значений ОЧ отдельных компонентов:

метан(CH_4)-110;
этан (C_2H_6)-108;
пропан(C_3H_8)-105;
н-бутаниизобутан(C_4H_{10})-94;
н-пентаниизопентан(C_5H_{12}) -70.

Помимо высоких значений ОЧ газомоторное топливо имеет немало других достоинств:

-при работе двигателя на газовом топливе происходит более полное сгорание газозооушной смеси, благодаря чему улучшаются условия смазки трущейся пары цилиндр - поршневые кольца, так как газовое топливо не смывает масло с их стенок и не растворяет его;

-вследствие уменьшения количества углеродистых осадков в камере сгорания не накапливаются смолистые отложения, за счет чего уменьшается нагарообразование на головке блока и на поршнях;

-масло при работе двигателя на газе можно менять реже, чем при заправке бензином, так как оно не разжижается, в меньшей степени подвергается загрязнению и дольше сохраняет свои свойства; снижается расход масла на угар;

-межремонтный пробег газового двигателя более продолжительный по сравнению с бензиновым, увеличивается срок службы свечей зажигания;

-при использовании газового топлива заметно снижается суммарная токсичность отработавших газов (выхлопа);

-при правильно выбранном режиме работы двигателя на газовом топливе снижается и уровень создаваемого им шума, что особенно важно в условиях города;

-ниводном режиме работы двигателя на газомоторном топливе не возникает детонации;

-двигатель, работающий на газе, требует минимальной настройки;

-при выработке газа двигатель останавливается не сразу, а прекращает работу через 2-4 км пробега;

-в настоящее время газовое топливо дешевле бензина; согласно постановлению Правительства России от 15 января 1993 г. № 31 даже в условиях свободного рынка, стоимость 1 м³ природного газа для транспортных средств не будет превышать 50 % стоимости 1 л бензина А-76, эквивалентного ему по энергосодержанию.

Газ, в сравнении с бензином, горит при меньших его концентрациях в газозооушных смесях. Обогащение смеси приводит к увеличению мощности двигателя. Обедненная смесь, наоборот, можно понизить мощность. В целом газ как топливо значительно «послушнее» бензина.

Вместе с тем, для того чтобы обеспечить достаточную длину пробега мобильных установок без дозаправки, при использовании газообразных топлив необходимо увеличить их плотность. Наиболее просто это можно осуществить за счет сжатия-компримирования. На практике сжимают в основном метансодержащие газы.

Из других недостатков газовых топлив можно отметить следующие:

-заметное увеличение металлоемкости автомобиля;

- незначительноеувеличениерасходапотребляемогогазавлитрахпосравнениус бензином;
- затрудненияспускомхолодногодвигателя;
- снижениемощностидвигателяна5-7%;
- невысокаядолговечностьгазовогоредуктора;
- затратывременинасливконденсатаизредуктора;
- болеечастаязаменавоздушногофильтра;
- повышенныйизноснаправляющихклапанов.

1.1.1Компримированныйприродныйгаз(КПГ)

Газообразные углеводороды, добываемые из газовых и газоконденсатных месторождений принято называть собственно природным газом. Природный газ является в настоящее время одним из основных бытовых и экологически чистых промышленных топлив. Он используется также в качестве сырья для производства водорода, технического углерода (сажи), этана, этилена, ацетилена.

Природный газ состоит главным образом из алканов, представленных, прежде всего, нормальными углеводородами с числом атомов углерода от 1 до 4-х (C_1 - C_4) и изобутаном.

В чисто газовых залежах почти полностью отсутствует конденсат, поэтому газ называют сухим. Основным компонентом сухого природного газа является метан (93-98 %), в котором соотношение Н:Ссоставляет 33%. Остальные углеводородныекомпонентысодержатся в меньших количествах. Газообразные алканы в природном газе имеют температуры кипения при нормальном давлении от $-162^{\circ}C$ до $0^{\circ}C$.

Если при снижении давления от пластового до атмосферного из газа выделяются тяжелые компоненты в виде жидкой фазы (конденсата), то залежи называют газоконденсатными. Количественным критерием отнесения залежи к газоконденсатным служит газоконденсатныйфактор, равный количеству газа (m^3) при нормальных условиях, в котором растворен $1 m^3$ конденсата при пластовых условиях. Если он меньше 10^4 , то месторождение считается газоконденсатным. В жирном газе из газоконденсатных месторождений доля метана несколько ниже 55-90 % (об.), чем в природном газе за счет более высоких концентраций углеводородов C_3 - C_4 и даже C_5 .

Нефтьвпластетажесодержитгаз.Егоколичествохарактеризуетсявеличиной «газосодержания» или газовым фактором, которые для пластовых нефтей колеблются от долей единицы до нескольких сотен m^3/t . Попутные нефтяные газы при подъеме нефти на поверхностьиз нее выделяются. В таких газах концентрации углеводородов C_1 - C_3 соразмерны и более высоко содержание C_4 - C_5 .

В XXI веке экономическая конъюнктура уже требует обратиться к значительным потенциальным ресурсам природного газа, заключенным в нетрадиционных источниках, прежде всего к природным газовым гидратам (ГТ). ГТ являются весьма существенным и до сих пор мало разрабатываемым источником природного газа на Земле. Они могут составить реальную конкуренцию традиционным месторождениям в силу огромных ресурсов, широкого распространения, неглубокого залегания и концентрированного состояния газа (один кубометр природного метан-гидрата в твердом состоянии содержит около $164 m^3$ метана в газовой фазе и $0,87 m^3$ воды).

Со времени обнаружения первых залежей природных газовых гидратов прошло немного лет. Приоритет в открытии их принадлежит российским ученым. По последней оценке ВНИИгазав России для гидратонакопления благоприятно около 30% территории страны. Ресурсыприродного газа в гидратах континентальной и шельфовой части России оцениваются 100- 1000 трлн m^3 .

Еще в 1970 г. в России введено в промышленную разработку первое в мире газогидратное месторождениеМессояхское,запасыкоторогосоставляют30млрд m^3 .Вверхнейчастизалежи газ

находится в гидратном, в нижней - в свободном состоянии. На этом месторождении уже добыто 14 млрд м³ природного газа, из которого одна треть - из гидратного слоя.

Исследованиями, проведенными в разных регионах мира, установлено, что около 98% ресурсов ГТ находится в акваториях мирового океана (у побережий Северной, Центральной и Южной Америки, Японии, Норвегии и Африки, а также в Каспийском и Черном морях) на глубинах воды более 200-700 м, и только 2% - в приполярных частях материков. Точный подсчет мировых запасов природного газа в виде газовых гидратов пока невозможен. По средневзвешенным оценкам ресурсы газогидратных залежей составляют около 21000 трлн м³. При современном уровне потребления энергии, даже при использовании только 10% ресурсов газогидратов, мир будет обеспечен высококачественным сырьем для экологически чистой выработки энергии на 200 лет.

Появление гидратного газа на мировом газовом рынке может быстро и существенно изменить всю ситуацию в сфере энергоснабжения различных регионов Земли.

По мнению Мирового совета по энергии, до 2020 г. природный газ представляется как самое технологически подготовленное топливо для двигателей внутреннего сгорания и с точки зрения подготовки автомобиля, требующее минимальных затрат на переоборудование автомобиля с жидкого топлива на газообразное, и с точки зрения запасов природного газа.

Использование природного газа во многих случаях требует законодательного стимулирования. В США, например, разработана система снижения налогов при покупке транспортного средства, работающего на альтернативном топливе. Аналогичным образом стимулируется обустройство АГНКС. В Японии правительство дотирует 50% разницы в стоимости базового и газобаллонного автомобиля. В Германии владельцы «альтернативных авто», удовлетворяющих по выбросам требованиям экологической нормы «Евро-4», получают единовременную компенсацию в 300 евро и платят уменьшенный налог на ГСМ.

В настоящее время в России действуют два нормативных акта: постановление правительства «О неотложных мерах по расширению замещения моторных топлив природным газом» (1993 г.) и периодически принимаемые Федеральной службой по тарифам постановления об оптовых ценах на природный газ, используемый в качестве сырья на АГНКС, которые устанавливаются в два раза ниже стоимости бензина А-76.

Готовится проект федерального закона «Об использовании альтернативных видов моторного топлива».

И газовые, и бензиновые автомобили выбрасывают в атмосферу примерно одинаковое количество углеводородов. В то же время для здоровья человека опасны не сами углеводороды, а продукты их окисления. А, из всех предельных углеводородов, метан наиболее устойчив к окислению. Поэтому углеводородный выброс газового автомобиля менее опасен.

По запасам природного газа (в основном метана) и его добыче Россия находится на первом месте в мире (таблицы 4,5).

Таблица 4-Ведущие страны мира по доказанным запасам природного газа

Страна	Доказанные запасы природного газа, трлн м ³	Доля, %
Все в мире	149,47	100
В т.ч. Россия	48,14	32,2
Иран	23,0	15,4
США	4,73	3,2
Китай	1,36	1,36
Ведущие 20 стран	132,48	8,86

Прогнозные оценки показывают, что к 2025 г. прирост запасов природного газа в мире составит 147,2 трлн м³, в т.ч. в России 27 трлн м³.

В середине 90-х годов в России впервые потребление природного газа для внутренних нужд превысило потребление нефти. Впервые в мире природный газ начал использоваться в таких огромных масштабах и потеснил нефть, как основной энергоноситель.

В то же время доля природного газа в топливно-энергетическом балансе мира весьма скромная - 23%, что не отвечает его преимуществам по сравнению с другими энергоносителями.

На сегодняшний день (2006) реализация природного газа в качестве газомоторного топлива (а это для России пока наиболее перспективный вид альтернативного топлива) составляет лишь 150 млн м³ в год, в то время как в СССР эта цифра доходила до 1,2 млрд м³.

В настоящее время природный топливный сжатый газ получают из горючего природного газа, транспортируемого по магистральным газопроводам или городским газовым сетям, компримированием до 20 - 25 МПа (200 - 250 атмосфер) и удалением примесей по технологии, не допускающей изменения компонентного состава в соответствии с требованиями и нормами ГОСТ 27577 - 2000 "Газ природный топливный сжатый для газобаллонных автомобилей" (таблица 6).

Таблица 6 - Физико-химические показатели сжатого природного газа по ГОСТ 27577-2000

Наименование показателя	Значение
Общая теплота сгорания низшая, кДж/м ³ , не менее	31800
Относительная плотность к воздуху, не менее	0,55-0,70
Расчетное октановое число газа (по моторному методу), не менее	105
Концентрация сероводорода, г/м ³ , не более	0,02
Концентрация меркаптановой серы, г/м ³ , не более	0,036
Масса механических примесей в 1 м/мг, не более	1,0
Суммарная объемная доля негорючих компонентов, %, не более	7,0
Объемная доля кислорода, %, не более	1,0
Концентрация паров воды, мг/м ³ , не более	9,0

При использовании газа в карбюраторных двигателях 1 м³ его для грузовых автомобилей, в среднем, заменяет 1 л, а для легковых автомобилей — 1,2 л бензина.

Применение КПП на автомобильном транспорте может обеспечить создание автомобилей мощностью на 30-40% выше, чем современные автомобили, работающие на бензине, с эффективным КПД до 38-40% при одновременном увеличении срока службы двигателя в 1,5 раза и сроков смены масла в два раза.

Главный недостаток природного газа как моторного топлива заключается прежде всего в меньшей (в 1000 раз) объемной его энергоплотности по сравнению с жидкими нефтяными топливами - 0,034 МДж/л для природного газа, 31,3 и 35,6 МДж/л для бензина и дизельного топлива.

Для хранения его в компримированном состоянии приходится использовать специальные достаточно тяжелые баллоны. Массивные газовые баллоны, устанавливаемые на автомобиле увеличивают его массу и снижают на 14-20 % полезную нагрузку автомобиля; с учетом перевозимого запаса газа на борту автомобиля, его запас хода снижается на 30-40%; оптимальная высокая степень сжатия двигателей газовых автомобилей не устанавливается из-за необходимости сохранять возможность быстрого перехода на бензин, что приводит к снижению мощности двигателя (до 20%), вследствие чего на 5-6% уменьшается максимальная скорость, на 24-30 % увеличивается продолжительность разгона, автомобиль плохо преодолевает крутые подъемы; отмечается также, что затрудняется пуск двигателя в холодное время года (ниже 0 °С), что объясняется более высокой температурой воспламенения и самовоспламенения природного газа (187°С и 517°С соответственно) по сравнению с бензином и дизельным топливом, поэтому в

схеме питания предусмотрены подогреватели газового топлива; при отсутствии подогрева возможен пуск двигателя на нефтяном топливе с последующим переводом на газовое после прогрева двигателя; усложняется конструкция топливной системы, увеличивается ее масса и на 3-10% увеличивается объем и стоимость технического обслуживания и ремонта; заправка автомобилей и его подготовка производится при помощи специальных сложных в изготовлении и обслуживании компрессорных газонаполнительных станций; высокие требования в отношении пожарно-взрывной безопасности; установка газовой аппаратуры повышает затраты на изготовление автомобилей на 20-26%, на 3,8% увеличиваются капитальные вложения на одно место в гараже; среднесуточный холостой пробег автомобиля на заправку увеличивается (в условиях г. Москвы на 10,7 км).

Несмотря на то, что в Госдуме РФ прошли слушания на тему "Состояние и перспективы использования сжатого газа, как моторного топлива, транспортом в России", решение этой проблемы сталкивается с рядом объективных и субъективных трудностей. Многие не хотят переводить свои автомобили на "ароматизированный" меркаптаном газ из-за его отрицательного влияния на здоровье и пожароопасности. Газовый баллон занимает примерно половину багажника или требует размещения баллонов на крыше. Известно, что еще в 70-х годах 13-й автопарк в г. Москве сгорел вместе с автомашинами и зданиями из-за утечки газа из автомобилей, переведенных на газ.

По правилам техники безопасности газ необходимо сработать, перед тем как ставить автомобиль на стоянку и тем более в гараж. А в начале рабочего дня необходимо на жидком топливе ехать заправляться на специализированную газозаправочную станцию, что очень неудобно.

Трехступенчатые каталитические нейтрализаторы отработавших газов автомобиля, предназначенные для бензина, неэффективны для снижения содержания окислов азота и метана при работе на природном газе. С точки зрения охраны окружающей среды газовый двигатель с регулируемым трехступенчатым каталитическим нейтрализатором мог бы быть наиболее перспективным решением для достижения сокращения эмиссии всех загрязняющих веществ более чем на 90%.

Использование природного газа в дизельных двигателях затрудняется из-за его сравнительно высокой температуры самовоспламенения и соответственно низкого cetанового числа. Чтобы преодолеть это затруднение, используют так называемую двухтопливную систему - небольшое количество дизельного топлива впрыскивается в камеру сгорания в качестве запального заряда, а затем подается сжатый природный газ. Иногда приходится устанавливать систему искрового зажигания. Дизельные двигатели, работающие на природном газе, широко применяют в самой газовой промышленности в поршневых газоперекачивающих агрегатах и моторо-генераторах с искровым и форкамерно-факельным зажиганием.

Перевод автомобильного транспорта на газовое топливо требует создания соответствующей инфраструктуры: заводов, хранилищ, разветвленной сети автогазонаполнительных компрессорных станций (АГНКС). Именно на АГНКС природный газ, поступающий из газопровода, очищается от капель жидкости и механических частиц в сепараторе и фильтре, затем измеряется его расход и газ подается на прием компрессорных установок. Сжатый до 25 МПа газ направляется на установку осушки, далее в аккумуляторные емкости, а из них через запорную и регулирующую аппаратуру - к газозаправочным колонкам. Стационарные автогазонаполнительные компрессорные станции создаются в блочном исполнении - 125, 250 и 500 заправок в сутки. Непосредственно в автохозяйствах можно сооружать малогабаритные контейнерные станции производительностью 75 заправок в сутки.

Затраты на сооружение и эксплуатацию автогазонаполнительных компрессорных станций существенно выше, чем в случае обычных автозаправочных станций, что обусловлено сложностью оборудования и высокими энергетическими затратами на компримирование газа. Энергетические затраты при этом в значительной мере определяются давлением, при котором газ

поступает на компрессоры из газопровода. Например, при увеличении входного давления газа с 0,5 до 4,0 МПа удельный расход электроэнергии на сжатие газа снижается в 2,3 раза.

Для обеспечения газообразным топливом автомобилей автотранспортных предприятий, удаленных от АГНКС, а в ближайшей перспективе тракторов и другой сельскохозяйственной техники, созданы передвижные автогазоправщики (ПАГЗ).

Большое внимание уделяется применению газового топлива в сельском хозяйстве. Разработан и успешно прошел испытания трактор "Универсал-445", работающий на сжатом газе и предназначенный для эксплуатации в помещениях с ограниченным воздухообменом (теплицах, складах). Запуск газодизеля производится на дизельном топливе, а затем включается подача сжатого газа и работа трактора осуществляется путем регулирования подачи газа. Доза запального дизельного топлива постоянная и составляет 1,6 кг/ч. Расход газа на номинальном режиме не превышает 53 кг/ч.

Газовое топливо используется и на воздушном транспорте. Авиационным научно-техническим комплексом имени В.Н. Туполева, Куйбышевским НПО "Труд" совместно с рядом НИИ и СКВ создан первый в мире экспериментальный самолет Ту-155 с двигателем НК-88 для работы на сжатом природном газе. Проведен обширный комплекс наземных испытаний, в ходе которых было установлено, что использование КПП в авиации позволяет кардинально изменить экологические характеристики выхлопных газов, ликвидировать дефицит на многие десятилетия в авиационных топливах и существенно снизить затраты на топливо. В ходе испытания самолета на КПП было установлено 10 мировых рекордов.

Анализ перспектив использования природного газа на судах показал, что этот вид энергоносителя может быть рекомендован к применению только на судах служебно-вспомогательного флота. Для судов транспортного флота этот вид топлива не может в настоящее время быть рекомендован из-за того, что эти суда по условиям работы (перевозка грузов на международных линиях) должны быть приспособлены для использования газа и традиционного нефтяного топлива. Это значит, что на судне должны быть ёмкости как для газа, так и для нефтяного топлива. Резко усложняются системы подготовки и подачи топлива. При этом существенно увеличиваются трудозатраты по обслуживанию, снижается провозная способность судов и возрастает стоимость установки и ее систем.

Судаслужебно-вспомогательного флота выполняют работы по обеспечению необходимого функционирования портов, обслуживанию транспортных судов и пр. только на акватории портов, поэтому многие суда этого назначения можно ориентировать на применение природного газа. Здесь не потребуются емкости и топливные системы также и для нефтяного топлива.

Применение природного газа на судах сопряжено с повышенной взрывопожарной опасностью, поэтому морским Регистром России и международным классификационным обществом предъявляются специальные требования, что необходимо иметь в виду при проектировании, модернизации и строительстве судов, в установках которых предусматривается использование этого вида энергоносителя.

Вопросы задания

1. Существенное отличие альтернативных энергоносителей от традиционных.
2. Использование искусственных газов.
3. Определение ОЧ природного газа.
4. Достоинства газомоторного топлива.
5. Недостатки газовых топлив.
6. Виды природного газа, их отличия.
7. Получение КПП для газобаллонных автомобилей.
8. Области применения КПП.
9. Достоинства и недостатки применения КПП для газобаллонных автомобилей.

Список литературы:

1. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.
2. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт ; [пер. с англ.] ; под ред. О. Ф. Глаголевой. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с. : ил. – ISBN 978-0-8493-7033-5 (англ.) – ISBN 978-5-91884-040-5.
3. Переработка нефти: теоретические и технологические аспекты / под ред. Н. Г. Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с. : ил. – ISBN 5-93969-040-8.
4. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей: учеб. пособие / А. К. Мановян. – М. : Химия: Колос С, 2004. – 456 с. – (Для высшей школы). – Библиогр.: с. 453-455. – ISBN 5-98109-004-9.

Практическое занятие №3 газы (сжиженный нефтяной газ - СНГ).

Цель: Приобретение знаний и практических навыков в современных условиях развития альтернативных технологий в нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать преимущества и недостатки сжиженных попутных нефтяных газов, как моторного топлива;

Умения: уметь выбирать технологию сжижения попутного нефтяного газа;

Компетенции или их части:

- Способность обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-1).

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для получения моторных топлив из альтернативных источников сырья на предприятиях и подразделениях нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Теоретическая часть

Сжиженные нефтяные газы (СНГ) содержат углеводороды, которые при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии, а при относительно небольшом повышении давления (без снижения температуры) переходят в жидкое состояние. Основными компонентами СНГ являются пропан и бутан. Кроме того, в них содержится немного этана и пропилена.

Основные свойства компонентов газовых топлив приведены в таблице

12. Таблица 12 – Физико-химические свойства основных компонентов газовых топлив

Показатель	Пропан	Бутан	Этан	Пропилен	Метан
Плотность, кг/м ³					
Газа	1,88	2,46	1,27	1,45	0,72
Жидкости	509	582	446	522	415
Температура кипения, °C	-42,2	-0,5	-88,6	-47,9	-162
Теплота сгорания (жидкость)					
МДж/кг	45,9	45,4	47,2	45,6	49,8
МДж/л	23,4	26,4	21	23,8	35,8
Теплота сгорания стехиометрической смеси, МДж/м ³	3,46	3,5	3,39	2,65	3,4
Температура воспламенения, °C	516	480	580	470	700
Стехиометрический коэффициент, м ³ /м ³	23,9	30,9	16,7	23,9	9,5

При 20 °C бутан сжижается при давлении 0,103 МПа, а пропан — 0,716 МПа. Поэтому для сохранения жидкого состояния при более высоких температурах (до +45... +50°C) пропан-бутановая смесь должна находиться в топливном баллоне под давлением 1,6 МПа.

Источниками производства СНГ являются:

- газоперерабатывающие заводы;

- различные процессы переработки нефти на нефтеперерабатывающих заводах;
- нефтехимические процессы.

Из попутного нефтяного газа сжижаемые нефтяные газы извлекаются различными способами — низкотемпературной конденсацией, абсорбцией и ректификацией. Получаемая широкая фракция легких углеводородов состоит преимущественно из пропана и бутанов, которые затем отделяются от более легких и тяжелых углеводородов фракционированием.

Мировое производство сжиженных нефтяных газов в настоящее время превышает 100 млн т в год, из них более 5 млн т используется в качестве моторного топлива.

Потенциальные запасы пропана и бутана в природных и попутных газах России составляют около 1,5 млрд т.

ГОСТ Р 52087-2003 «Газы углеводородные сжиженные топливные» устанавливает следующие марки автомобильных сжиженных газов: ПА -пропан автомобильный, который применяется в зимний период при температурах от -20 до -30 °С, ПБА -пропан-бутан автомобильный для применения при температуре не ниже -20°С (таблица 13).

Таблица 13 – Физико-химические показатели углеводородных сжиженных газов по ГОСТ Р 52087-2003

Наименование показателя	Норма для марки	
	ПА	ПБА
Массовая доля компонентов, %		
Сумма метана, этана и этилена	Не нормируется	
Сумма пропана и пропилена, не менее	Не нормируется	
В том числе пропана	85±10	50±10
Сумма непредельных углеводородов, не более	6	6
Объемная доля жидкого остатка при 200С, % не более	0,7	1,6
Давление насыщенных паров, избыточное, МПа, при температуре:		
Плюс 45°С, не более	-	1,6
Минус 20°С, не более	-	0,07
Минус 30°С, не более	0,07	-
Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, % не более		
Не более	0,01	0,01
В том числе сероводорода, не более	0,003	0,003
Содержание свободной воды и щелочи	отсутствие	
Интенсивность запаха, баллы, не менее	3	3

В таблице 14 представлены европейские требования EN589 на сжиженный нефтяной газ для двигателей внутреннего сгорания.

Таблица 14 – Европейские требования EN589 на сжиженный нефтяной газ для двигателей внутреннего сгорания

Показатели качества	Норма	Метод испытаний
Октановое число по моторному методу, не менее	89	-
Содержание диенов (1,3-бутадиена), не более	0,5 моля	ИСО 7941
Тест на сероводород	выдерживает	ИСО 8819
Общее содержание серы, не более	200 мг/кг	ЕН 24260
Коррозия на медной пластинке	Класс 1	ИСО 6251 Франц. стандарт
Количество жидкого осадка после испарения, не более	100 мг/кг	М 41-015

Давление насыщенных паров абсолютное, при 40 °С в килопаскалях	1550	ИСО 4256
Давление насыщенных паров в 250 килопаскалей (минимальное) при температуре, °С		
Сорт А	-10	ИСО 4256
Сорт В	-5	
Сорт С	0	
Сорт Д	+10	

СНГ не обладают токсическим действием, однако, попадая в воздух, они уменьшают в нем содержание кислорода. По этой причине все компоненты сжиженных газов включены в список вредных для человеческого организма веществ. Санитарными нормами установлена предельно допустимая концентрация их в воздухе рабочей зоны, равная 300 мг/м³ (в расчете на углерод).

Несмотря на высокое качество СНГ как топлива для автомобилей, работающих на СНГ невелика и составляет в США - 0,25%, Японии - 0,7%, Нидерландах - 7,5%, Франции - 0,23%. Очевидно, главной причиной являются высокие потребительские качества СНГ в нефтехимии и других отраслях.

По комплексу основных свойств сжиженный пропан-бутан почти не отличается от сжатого природного газа: то же высокое октановое число, те же неплохие экологические и эксплуатационные показатели. Есть у сжиженного пропан-бутана и преимущество перед метаном 225 литров этого горючего хватает на пробег около 500 километров, а метана, помещающегося в восьми баллонах — на пробег вдвое меньше. При снижении давления эти углеводородные жидкости испаряются и переходят в паровую фазу. Это позволяет перевозить и хранить сжиженные углеводороды в условиях, характерных для жидкостей и контролировать, регулировать и сжигать газообразные углеводороды в процессе применения аналогично природным и другим горючим газам.

Пропан-бутановые смеси характеризуются высоким коэффициентом объемного расширения: при увеличении температуры на 10 °С давление газового баллона повышается на 0,6—0,7 МПа. Во избежание разрушения при повышении температуры в топливных баллонах предусматривается газовая подушка с минимальным объемом не менее 10% всего объема.

Поскольку компоненты сжиженных газов не имеют запаха для обнаружения утечек смесив их добавляют одоранты — вещества со специфическим сильным запахом. В качестве одоранта обычно используют этил-меркаптан C_2H_5SH в количестве 0,2—0,3 г на 1000 м³ газа.

Для обеспечения безопасности при использовании СНГ, а также вильного с ними обращения, необходимо учитывать следующие основные особенности свойств углеводородов, входящих в состав этого топлива:

- при небольшом давлении они легко переходят в жидкое состояние поэтому *их хранят, транспортируют, распределяют и используют под давлением собственных паров*; давление этих паров является функцией; температуры окружающей атмосферы;
- в газообразном состоянии они значительно тяжелее воздуха, их относительная плотность по отношению к воздуху находится в пределах 1,5-2,1, что должно предопределять многие приемы безопасности эксплуатации систем газоснабжения с помощью сжиженных газов различного назначения;
- скрытая теплота парообразования весьма незначительна (примерно 116 кВт/кг), поэтому расход тепла на испарение сжиженных газов составляет около 0,7 % потенциально содержащейся в них тепловой энергии;
- вязкость очень мала, что облегчает транспортирование газов по трубопроводам, но благоприятствует утечкам (чему, в свою очередь способствует повышенное давление паров);

- низкие пределы воспламенения (взрываемости) в воздухе; разница между нижним и верхним пределами взрываемости незначительна, следовательно, при сжигании газов допускается применение высокого отношения воздух-сжиженный газ;

- диффузия газов в атмосферу осуществляется медленно, в особенности при отсутствии ветра. Только при большой скорости ветра смешение паров сжиженных газов и воздуха ускоряется;

- открытое пламя зажигает газозоудушную смесь в пределах нижней и высшей границ взрываемости;

- они обладают невысокими температурами воспламенения относительно большинства других горючих газов;

- газозоудушная смесь может быть доведена до концентрации ниже границ взрываемости при условии смешения этой смеси со значительными объемами азота, двуокиси углерода или водяного пара;

- значительные объемы воды, распыляемые в газозоудушную смесь снижает возможность зажигания газозоудушной смеси;

- давление паров сжиженных газов значительно выше давления паров бензина; поэтому сжиженные газы должны храниться только в закрытых резервуарах под давлением, оборудованных устройствами, обеспечивающими безопасность эксплуатации;

- при хранении сжиженных газов в открытых резервуарах газы испаряются, образуя с воздухом взрывоопасную смесь даже при условии, если температура воздуха несколько ниже температуры кипения жидкости, т.е. даже при температурах значительно ниже 0 °С;

- при ускоренном отборе паров сжиженных газов из резервуаров температура жидкости снижается, уменьшается также давление паров в резервуаре; ускоренный отбор жидкости не снижает давление в резервуаре;

- сжиженные газы являются хорошими растворителями нефтепродуктов и резины; в связи с этим в распределительных системах сжиженных газов должны применяться специальные смазки для устранения утечек газа и заменители резины, стойкие против их растворения сжиженными газами.

- в нормальном состоянии сжиженные газы не ядовиты и не обладают запахом; их содержание в воздухе более 30% (чего на практике не бывает) вызывает некоторую потерю чувствительности у человека.

Характеристики основных российских моделей газобаллонных автомобилей, предназначенных для работы на сжиженных газах, приведены в таблице 15.

Таблица 15—Характеристики основных моделей газобаллонных автомобилей

Показатель	ГАЗ24-07	ЗИЛ-138	ГАЗ-53-07	ГАЗ-5207	АЗ-677	ЛАЗ-695П
Тип автомобиля	Легковой	Грузовой			Автобус	
Степень сжатия двигателя	8,2	8,0	8,5	8,5	7,0	8,0
Максимальная мощность двигателя при работе на газе, кВт	58,9	110,4	88,3	51,5	125,1	110,4
Линейная норма расхода газа, л/100км	16,5	42,0	370	30,0	67,0	51,0
Число баллонов	1	1	1	1	2	2
Марка	АИ-93	А-76	А-76	А-76	А-76	А-76

резервного бензина						
Запас топлива, л						
Сжиженного газа	83,9	225	171	142	298	288
бензина	55	10	90	90	20	10
Максимальная скорость с полной загрузкой, км/ч	140	90	80	70	77	82
Запас хода, км	550	400	380	400	445	565

Все автомобили имеют резервную систему подачи бензина на случай отсутствия газа. При этом ввиду увеличения степени сжатия двигателе газобаллонных модификаций грузовых автомобилей и автобусов, их работа на товарном бензине А-76 допускается лишь в экстренных случаях при движении с пониженными скоростями (или уменьшенной загрузкой) на небольшие расстояния. Запас хода, грузоподъемность, топливная экономичность (в энергетическом эквиваленте) и тягово-скоростные качества газобаллонных автомобилей находятся на уровне бензиновых моделей или отличаются от них незначительно.

Вместе с тем практический опыт эксплуатации газобаллонных автомобилей показал ряд их преимуществ. Благодаря отсутствию жидкой фазы (фракции углеводов) в топливовоздушной смеси обеспечивается большая равномерность ее распределения по цилиндрам двигателя, исключается смывание смазки с их зеркал, а загрязнение масла и нагарообразование значительно снижаются. В результате ресурс работы двигателя - его межремонтный пробег возрастают в 1,4-2 раза, а периодичность смены моторного масла - в 2-2,5 раза. Однако из-за большей сложности газобаллонной системы питания трудоемкость ее технического обслуживания и ремонта возрастает на 3-5%. Кроме того, из-за худших пусковых свойств сжиженных газов надежный пуск холодного двигателя возможен при температуре окружающего воздуха до -5...-7°C. При более низких температурах в условиях безгаражного хранения для запуска двигателя требуется его тепловая подготовка. Для этой цели используют подогрев с помощью газовых инфракрасных излучателей, горячего воздуха, прокачки системы охлаждения горячей воды и др.

Эксплуатирующиеся в нашей стране более 270 тыс. газобаллонных автотранспортных средств имеют меньшую грузоподъемность, большую теплонапряженность деталей двигателя, а также более высокую отпускную стоимость и трудоемкость обслуживания по сравнению с базовыми автомобилями.

Установлено, что СНГ обеспечивает по сравнению с бензином до 10-20% экономии энергии и почти 50% экономии стоимости топлива. Для автомобиля, расходующего на 100 км пробега 15 л высокооктанового бензина, достаточно 13 л СНГ, для автомобиля с расходом 11 л бензина на 100 км - 9,8 л.

Применение СНГ, как и природного газа, можно рассматривать как первоначальный этап перехода промышленности и транспорта в будущем на водородную энергетику, так как технология их производства, хранения и распределения во многом идентична.

При переводе дизелей на сжиженный газ было установлено, что для транспортных дизелей самым рациональным способом является непосредственное впрыскивание в цилиндр двигателя топливной смеси, состоящей из сжиженного газа (пропан-бутан), дизельного топлива и присадки, интенсифицирующей процесс горения.

Перевод дизелей на сжиженный газ путем непосредственного впрыскивания по сравнению с другими способами требует менее сложной переделки топливоподающей аппаратуры; при этом обеспечивается регулирование двигателя.

При осуществлении дизельного процесса в основном используется бутан-пропановая смесь. Применение газов с меньшей температурой кипения затруднительно из-за необходимости поддержания высокого давления в топливной системе для сохранения их в жидком состоянии.

В результате многократных определений получены средние значения ЦЧ чистого бутана и пропана, а также их смесей. ЦЧ чистого бутана равно 25, пропана - 16; у смесей оно меняется в указанных пределах по прямолинейному закону.

Для современных транспортных дизелей, кроме так называемых "всеядных" дизелей, топливо ЦЧ 25 из-за увеличенного периода задержки воспламенения неприемлемо. Поэтому перевод транспортных дизелей на питание чистым парафиновым углеводородом (бутан-пропан), имеющим высокую температуру самовоспламенения, требует значительного увеличения степени сжатия или создание каких-либо устройств, обеспечивающих воспламенение смеси. При переводе дизелей на сжиженный нефтяной газ следует отдать предпочтение смеси, содержащей большее количество бутана.

Для заправки техники сжиженными нефтяными газами требуется создание специальных автомобильных газонаполнительных станций или передвижных заправщиков.

В ряду автомобильных газозаправочных станций утвердились совмещенные или многотопливные автогазозаправочные станции, представляющие собой технологические комплексы, позволяющие заправлять транспортные средства двумя или тремя видами топлива, среди которых допускается нефтяное моторное топливо (бензин, дизельное топливо, сжиженный пропан-бутан и сжатый природный газ).

Типовая стационарная станция содержит четыре емкости для сжиженного газа общей вместимостью 25 м³ и обеспечивает заправку 600 автомобилей в сутки. Заправка автомобилей осуществляется с помощью центробежных насосов при одновременном создании в емкостях избыточного давления 0,1—0,2 МПа. При избыточном давлении, создаваемом компрессором, можно также сливать сжиженный газ из заправочной автоцистерны. Заправочная колонка снабжена счетчиками расхода газа, присоединительными шлангами.

Несмотря на то, что сжатый природный газ, являясь альтернативой бензину, имеет значительно большие сырьевые ресурсы, чем сжиженный углеводородный газ сегодня предпочтение отдается сжиженному пропан-бутану, так как оборудование АГЗС на порядок дешевле оборудования АГНКС одинаковой производительности по количеству заливок автомобилей; переоборудование автомобилей для работы на сжиженном пропан-бутане обходится в три раза дешевле переоборудования автомобилей работы на сжатом природном газе; пробег автомобиля от одной заправки СНГ в два раза больше пробега автомобиля работающего на КПГ; новый двигатель лучше адаптирован для работы на пропан-бутане, чем природном газе.

В России насчитывается около 40 заводов и установок, производящих СНГ, объем производства, которых составляет более 7 млн т, причем только немногим более 10 % идет на нужды автотранспорта. В ближайшие годы прогнозируется рост потребления СНГ автотранспортом в 3-4 раза, это все равно не обеспечит потребности в СНГ всех регионов Российской Федерации.

Сжиженные нефтяные газы от заводов-поставщиков потребителю или базам приема, хранения и раздачи доставляются в сосудах, работающих под давлением, транспортирование сжиженных газов может осуществляться следующими способами: по железной дороге в железнодорожных цистернах и крытых вагонах для транспортирования баллонов; автотранспортом в автомобильных цистернах и автомобилях для транспортирования баллонов; морским или речным транспортом на специальных судах-танкерах или танкерах и баржах, груженых резервуарами и баллонами; автотранспортом - в баллонах; по трубопроводам.

Доставка сжиженных газов в настоящее время в основном осуществляется в железнодорожных цистернах - с верхним наливом и сливом сжиженного газа, вместимостью 54 и 51 м³.

На сравнительно небольшие расстояния (до 300 км) сжиженные газы могут быть перевезены в автоцистернах АЦЖГ-4-264 и АЦ-5-130, изготовленные в соответствии с требованиями ГОСТ 2156-76. Автоцистерны для транспортирования сжиженных углеводородных газов рассчитаны на давление до 1,8 МПа.

Для увеличения транспортных возможностей институтом ГипроЦИИГАЗ была разработана цистерна-прицеп для сжиженного газа на автоприцепе ГKB-817, типа ЦАП5-817, предназначенная для транспортирования, хранения и раздачи сжиженных газов в сцепе с автоцистерной типа АЦ-5-130 или АЦТ-8-130 на шасси автомобиля ЗИЛ-130.

Вопросы и задания

1. Основные компоненты СНГ.
2. Источники производства СНГ.
3. Пути извлечения СНГ из попутного нефтяного газа.
4. Физико-химические показатели углеводородных сжиженных газов по ГОСТ Р 52087-2003.
5. Европейские требования EN 589 на сжиженный нефтяной газ для двигателей внутреннего сгорания.
6. Достоинства и недостатки пропан-бутановых смесей.
7. Обеспечение безопасности при использовании СНГ.
8. Использование СНГ в дизельных установках.
9. Транспортировка и заправка техники СНГ.

Список литературы:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109- 099-8.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб.: Недра, 2013. – 544 с.: ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.

Практическое занятие №4 Биогаз.

Цель: Приобретение знаний и практических навыков в современных условиях развития альтернативных технологий в нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать преимущества и недостатки биогаза, как моторного топлива;

Умения: уметь выбирать технологию получения биогаза;

Компетенции или их части:

- Способность обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-1)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для получения моторных топлив из альтернативных источников сырья на предприятиях и подразделениях нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Теоретическая часть

О газообразных топливах из местных ресурсов раньше в России никто серьезно не задумывался. Страна, обладающая крупными запасами нефти и газа, могла себе это позволить. В странах же, не имеющих естественных природных богатств, уже с середины 1980-х были поставлены на учет и запущены в производство все потенциальные местные источники альтернативных моторных топлив. К числу их относятся прежде всего различные виды биомасс растительного и животного происхождения.

Биогаз - это смесь метана и углекислого газа, образующаяся при метановом сбраживании различных биомасс. Метановое брожение - результат природного биогенеза анаэробных бактерий - протекает при температурах от 10 до 55 °С в трех диапазонах: 10...25 °С - психрофильное; 25...40 °С - мезофильное; 52...55 °С - термофильное. Влажность системы составляет от 8 до 99%, оптимальное значение - 92 - 93%. Содержание метана в биогазе варьируется в зависимости от химического состава сырья и может составлять 50-90%.

Биогаз, с точки зрения промышленного производства и применения в двигателях транспортных средств, представляет серьезный практический интерес для России. В нашей стране ежегодно накапливается до 300 млн. т (по сухому веществу) органических отходов: 250 млн т в сельскохозяйственном производстве, 50 млн т в виде ТБО. Эти отходы являются прекрасным сырьем для производства биогаза. Потенциальный объем ежегодно получаемого биогаза может составить 90 млрд м³, то есть 40 млн т нефтяного эквивалента на сумму 20 млрд евро. Общая потенциальная стоимость вырабатываемого объема биотоплив (сингаз и биогаз) может составить 35 млрд евро в год.

Сбраживание отходов лучше всего проводить в метантенках - металлических или железобетонных резервуарах с подогревом и перемешиванием. Подогрев осуществляется с помощью паровых эжекторов, теплообменников, а перемешивание - механическими мешалками, инжектированием паром.

Для производства биогаза из твердых бытовых отходов (ТБО) их сначала измельчают, а затем в метантенке перемешивают с канализационным осадком из отстойников очистных сооружений. Температура массы повышается до 65-70 °С. Процесс анаэробного сбраживания идет в течение 1-2 месяцев. По данным зарубежных специалистов, из 1 м³ ТБО выделяется до 1,5 м³ газов. В своем составе газы имеют до 50% метана, 25% двуокиси углерода, до 2% водорода и

азота. Эта технология достаточно широко используется за рубежом - в США, Германии, Японии, Швеции.

Биогаз является одним из наиболее перспективных видов моторных топлив, производимых из местного сырья, с точки зрения промышленного производства и применения в двигателях транспортных средств. За короткий срок во многих странах мира была создана целая индустрия по производству биогаза.

С 1987 по 1995 гг. в Европе построено свыше 150 крупных промышленных биоэнергетических станций на базе использования биогаза. В 2001 г. в мире было введено в эксплуатацию более 1000 биогазовых установок и станций, из них 45% в Европе, 15% в США, далее следуют Бразилия, Китай, Индия и др. Значительная часть производимого биогаза идет на получение электроэнергии (КПД = 31%, производительность по электроэнергии варьирует от 48 до 104 кВтч/т перерабатываемого сырья, как правило, органических отходов).

В настоящее время в Китае эксплуатируется 600 больших и средних биогазовых станций, которые используют органические отходы от животноводства и птицеводства, винных заводов с общим объемом 220000 м³ и 24000 биогазовых очистительных реакторов для обработки отходов городов; работает также около 190 биогазовых электростанций с ежегодным производством 3-109 Вт ч. Биогазовая продукция в Китае оценивается в 33-1015 Дж. Среди промышленно развитых стран ведущее место в производстве и использовании биогаза принадлежит Дании. В этой стране в эксплуатации находится 18 централизованных биогазовых заводов, способных ежегодно обрабатывать 1,2 млн т биомассы (75% отходов животноводства и 25% других органических отходов), давая до 45 млн м³ биогаза, что эквивалентно 24 млн м³ природного газа. Биогазовые технологии нашли широкое применение в Корее (29 тыс. установок), Тайване (10 тыс. установок), а также в США, Канаде, Японии, Таиланде и др.

Сырьевых источников достаточно много как в городах, так и сельской местности. Среди городских источников прежде всего следует отметить *канализационные (аэрационные) газы* - продукт брожения сточных вод городской канализации, представляющий собой разновидность биогаза, имеющего в своем составе 60-65% метана (CH₄), 30-35% диоксида углерода (CO₂) и 2-4% водорода (H₂). После удаления диоксида углерода газы являются однородным топливом, содержащим свыше 80% метана с теплотой сгорания более 25 МДж/м³. Как показывает практика, выход канализационных газов со станции переработки, питаемой канализационной сетью, обслуживающей населенный пункт с численностью жителей 100 тыс. человек, достигает в сутки более 2500 м³, что эквивалентно 2000 л бензина.

В ЧССР, США и других странах проведены испытания автомобилей, переоборудованных для работы на канализационных газах, которые подтвердили целесообразность использования таких газов в качестве моторного топлива. Учитывая, что население крупных городов России, как правило, превышает 500 тыс. человек, канализационные газы становятся реальным источником альтернативного топлива. Так, автотранспортное хозяйство г. Санкт-Петербурга ежедневно может получать до 100 тыс. м³ аэрационного газа, что позволяет перевести значительную часть городского автотранспорта на альтернативный вид моторного топлива, экономя тем самым более 80 тыс. литров нефтепродуктов в сутки.

Среди других источников: осадки сточных вод очистных станций городской канализации и твердые бытовые отходы. В зависимости от химического состава осадков при сбраживании выделяется от 5 до 15 м³ газа на 1 м³ осадка сточных вод. По данным Всесоюзного научно-исследовательского, конструкторского и проектно-технологического института органических удобрений и торфа на очистных станциях России и стран СНГ накопление жидких осадков сточных вод составляет 170 млн м³/год. При анаэробном сбраживании может быть получено 1,5 млрд м³ биогаза в год (1,2 млн т условного топлива).

К производству биогаза относится также получение *лендфиллгаза*, или биогаза из мусора со свалок. В настоящее время во многих странах создаются специальные обустроенные хранилища для твердых бытовых отходов с целью извлечения из них биогаза для производства

электрической и тепловой энергии. В мире уже работают установки с энергооборудованием различного типа, использующим лендфиллгаз. В США к 2002 г. находилось в эксплуатации 350 заводов по производству лендфиллгаза, в Европе — 750, всего в мире — 1152, общее количество производимой энергии — 3929 МВт, объем обрабатываемых отходов — 4548 млн т.

Использование лендфиллгаза в различных установках показано в таблице 9.

Таблица 9 - Число установок в мире с энергооборудованием различного типа, работающем на лендфиллгазе

Тип оборудования	Число установок
Газовые двигатели (двигатели внутреннего сгорания)	581
Газовые котлы	277
Теплоэлектростанции	187
Газовые турбины	39
Системы выпаривания	17
Печи для обжига	14
Системы очистки газа до качества природного газа	13
Паровые турбины	11
Установки комбинированными циклами	7
Микротурбины	3
Оборудование, использующее транспортное топливо	2
Оборудование с топливными элементами	1
Итого	1152

Значительные объемы сырья для брожения имеются в сельском хозяйстве. Так, концентрация примесей сточных вод на животноводческих фермах достигает 30000 - 60000 мг/л. Количество сухих осадков составляет не менее 20 млн т в год. Сброженные осадки и навоз после ферментации, как правило, являются обезвреженными и могут быть использованы как удобрения. Подсчеты показывают, что в сельских местностях производство биогаза может считаться рентабельным при наличии 20 коров, 200 свиней или 3500 кур.

Для определения выхода биогаза можно принимать, что в одном типовом птичнике содержится 25 тыс. кур, дающих в день до 5 т помета, из которого выходит 5000 м³ биогаза.

Из 1 т сухого навоза в результате анаэробного сбраживания при оптимальных условиях можно получить 340 м³ биогаза, или 2,5 м³ на одну голову крупного рогатого скота в сутки (900 м³). Парадокс: одна корова в год, кроме молока, дает еще более 600 л... бензина (в энергетическом эквиваленте). Во время сбраживания в навозе развивается микрофлора, которая последовательно разрушает органические вещества до кислот, а последние под действием синтрофных и метанообразующих бактерий превращаются в газообразные продукты - метан и углекислоту.

Одновременно при сбраживании навоза обеспечивается его дезодорация, дегельминтизация, уничтожение способности семян сорных растений к всхожести и перевод удобрительных веществ в минеральную форму. При этом необходимо отметить, что технология получения биогаза путем анаэробного сбраживания в метантенках является также наиболее экономичным способом переработки органических отходов птицеводческих и животноводческих предприятий в сухое удобрение. Для пересчета количества биогаза с птицеводческого комплекса на животноводческий можно пользоваться следующими условными единицами: 1 корова = 4 свиньи = 250 кур.

В силу целого ряда обстоятельств, связанных с топливно-энергетическими, экологическими, климатическими, экономическими условиями, в России (ранее в СССР) с начала 80-х годов ведущее место в решении проблемы использования биомассы в энергетике, помимо газификаций древесины и лигноцеллюлозных материалов, занимали разработка и создание биогазовых технологий и оборудования для производства биогаза, тепловой и электрической энергии из органических отходов сельскохозяйственного производства, пищевой и легкой промышленности, стоков и твердых бытовых отходов городов (в соответствии с постановлениями Правительства). Результатом развития этого направления явилось создание в компании Центр «ЭкоРос» высокорентабельных биогазовых технологий и необходимого оборудования со сроком окупаемости 1-1,5 года независимо от мощности установок и места их эксплуатации. Разработка, которой компания занималась в течение последних десяти лет, позволяет внедрять эти технологии в самой отдаленной глубинке России, в любой деревне, хуторе и маленьком городке.

В 2002 г. Всероссийским Институтом электрификации сельского хозяйства введена в эксплуатацию в агрохозяйстве «Красная пойма» (Луховицкий район Московской области) биогазовая установка с реактором метантенком объемом 65 м³, усовершенствованная конструкция которой позволила повысить качество получаемых удобрений. Производительность установки по переработке отходов крупного рогатого скота — 6,5 т/сут, по производству биогаза — (180-200) м³/сут и удобрений — 6,5 т/сут. Температура процесса 52-55°C.

Биогазовые технологии эффективны в любом климатическом регионе огромной России. Таким способом уже производятся газообразное топливо и высокоэффективные органические удобрения, так необходимые современному российскому сельскому хозяйству (и не только — в ряде фирм эти технологии стали источником капитала). Высокая эффективность получаемых органических удобрений, имеющих торговую марку «БИОУД», объясняется тем, что при термофильном метановом брожении происходит биосинтез мощных биологических стимуляторов роста растений класса «ауксинов» — веществ, синтезирующихся в точках роста любого растения на земном шаре.

Работами эколога-почвенного Центра «Чашниково» Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова показано, что эффект удобрений «БИОУД», прежде всего, объясняется действием ауксинов. Последние повышают биологическую активность растения, ускоряя фиксацию углекислого газа, что приводит к увеличению накопления зеленой массы растения и дополнительному запасанию солнечной энергии.

Однако создание двигателей автотранспортных средств, работающих на газе с низкой теплотой сгорания, как у биогаза, представляет определенные трудности. Поэтому целесообразнее использовать не биогаз, а получаемый из него биометан. Для этого из биогаза удаляют CO₂ и другие примеси. Получаемый газ (биометан), содержит 90-97% CH₄ и имеет теплоту сгорания 35-40 МДж/м³. Очистка биогаза от двуокиси углерода может производиться различными способами. Наиболее распространенные: промывка газов жидкими поглотителями (например, водой), вымораживание, адсорбция при низких температурах.

Биометан, как и другие газовые топлива, имеет низкую объемную концентрацию энергии. При нормальных условиях теплота сгорания 1 л биометана составляет 33 - 36 кДж, в то время как теплота сгорания 1 л бензина составляет 31400 кДж, т.е. в 1000 раз больше, чем у биометана. Поэтому биометан может применяться в автомобилях как моторное топливо либо в сжатом (компримированном), либо в криогенном (сжиженном) состоянии.

Вопросы задания

1. Что является биогазом?
2. Производство биогаза из ТБО.
3. Потенциал городских сырьевых источников для биогаза.
4. Потенциал сельских сырьевых источников для биогаза.
5. Потенциал использования биогазов.
6. Использование лендфилл газа.

7. Перспективы использования биогаза в качестве моторного топлива.

Список литературы:

1. 1.Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов/ С. А. Ахметов. –СПб. : Недра, 2013. –544с. : ил. –Библиогр.:с. 541. – ISBN978-5-905153- 44-2.
2. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы/Х.Анчита,Дж.Спейт;[пер.сангл.];подред.О.Ф.Глаголевой.–СПб.:ЦОП «Профессия»,2012.–384с.:ил.–ISBN978-0-8493-7033-5(англ.)–ISBN978-5-91884-040-5.
3. Переработканефти:теоретическиеитехнологическиеаспекты/подред.Н.Г.Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с. : ил. – ISBN 5- 93969-040-8.
4. Мановян,А.К.Технологияпереработкиприродныхэнергоносителей:учеб.пособие/А. К.Мановян.–М.:Химия: КолосС,2004. –456с.–(Длявысшейшколы). –Библиогр.: с.453-455.– ISBN 5-98109-004-9.

Практическое занятие №5 Производство жидких биотоплив.

Цель: Приобретение знаний и практических навыков в современных условиях развития альтернативных технологий в нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать преимущества и недостатки жидких биотоплив, как моторного топлива;

Умения: уметь выбирать технологию получения жидких биотоплив;

Компетенции или их части:

- Способность обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-1)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для получения моторных топлив из альтернативных источников сырья на предприятиях и подразделениях нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Теоретическая часть Биоэтанол

Среди всех видов биотоплив биоэтанол является самым многотоннажным продуктом. Мировой объём производства топливного этанола составляет около 60 млн.т/год и ежегодно увеличивается примерно на 5%. По оценкам специалистов, устойчивый рост производства топливного этанола сохранится по крайней мере до 2020-2030 годов. Основным направлением использования топливного этанола является использование в качестве компонента моторных топлив или даже самостоятельного моторного топлива.

Учитывая важность топливного этанола как продукта, правительства многих государств приняли и реализуют национальные программы развития собственного производства этанола, в соответствии с которыми все производители этанола получают налоговые льготы и преференции.

Наибольших успехов в производстве топливного этанола добились Бразилия и США, на долю которых приходится 70% вырабатываемого в мире этанола.

В Соединенных Штатах Америки был принят план развития производства топливного этанола, в соответствии с которым производство топливного этанола к 2030 году должно достичь 170 млн.т, при этом основным сырьём для производства этанола должно стать не крахмалсодержащее (в основном – зерно), а целлюлозосодержащее (в основном – древесина) сырьё; объём производства топливного этанола из древесного сырья к 2030 году должен составить около 140 млн.т. В настоящее время в США около 30% всего бензина вырабатывают с добавлением биоэтанола.

Вслед за США и Бразилией крупнейшим производителем биоэтанола является Китай. В Японии более 40 крупных фирм инвестируют в разработку области производства биоэтанола и других биотоплив, при этом упор делается на использование в качестве сырья морских водорослей.

Сырьём, традиционно используемым для производства этанола, являются зерно, картофель, сахарная свёкла, сахарный тростник, сахарное сорго, меласса.

Выход этанола по отношению к сырью (в дал/т) составляет: из зерна 34-36, из картофеля 9-12, из сахарной свёклы 12, из сахарного тростника 6-8, из сахарного сорго 9-15, из топинамбура 9-13, из мелассы 30-35. Выход биоэтанола при переработке различного сырья, выраженный в литрах на 1 г, составляет: ячмень – 1500, пшеница –

2000, кукуруза – 2500, сахарная свёкла – 3000, сладкое сорго – 4000, сахарный тростник – 5000.

Основные затраты ресурсов в расчёте на 1 литр этанола: электроэнергия – 0,3 кВт*ч, теплоэнергия – 10МДж, вода – 3л.

Себестоимость этанола на 70-80% зависит от затрат на сырьё; самая низкая себестоимость – около 200 евро/т – при переработке сахарного тростника, самая высокая – 1000-1100 евро/т – при переработке картофеля.

Производительность заводов по этанолу в млн.л/год: в США – 30-40, в государствах ЕЭС – 15-20, в РФ – 8-25 (производится только пищевой или технический этанол). По оценкам зарубежных специалистов, строить заводы производительностью менее 7,5 млн.л/год экономически нецелесообразно. Удельные затраты на строительство заводов составляют от 0,5 до 1 доллара США на 1л/год (рис.6).



Рисунок 6 – Блок-схема производства этанола из зерна или картофеля

Подготовка сырья заключается, как правило, в измельчении сырья и его водно-тепловой обработке; осахаривание – под действием специальных ферментных препаратов; сбраживание сахаросодержащих сред – под действием дрожжей (в ряде технологий стадии осахаривания и сбраживания совмещены); отгонку этанола осуществляют на двухколонных брагоректификационных установках; окончательное обезвоживание – на цеолитах.

На сегодня в мире подавляющее количество топливного этанола производится из зернового сырья (ежедневно на этанол перерабатывается 100 тысяч тонн зерна). Чрезмерное увлечение производителей этанола зерновым сырьём породило дефицит зерна пищевого назначения на мировом рынке и существенный рост цен на зерно.

Поэтому во всём мире ведутся работы, направленные на вовлечение в производство этанола непищевого углеводсодержащего сырья и, в первую очередь, древесины, суммарное содержание полисахаридов в которой сопоставимо с содержанием их в зерновом сырье. Трудность состоит в том, что технология осахаривания, традиционно

применяемая при переработке зерна и картофеля, для древесного сырья неприемлема; необходимы иные приёмы подготовки древесного сырья к осахариванию и необходимы иные ферментные препараты.

К настоящему времени такие препараты созданы: известная Компания Гененкор осуществляет продажу ферментных препаратов, способных достаточно быстро и с высоким выходом глюкозы осахаривать целлюлозу (основной полисахарид древесного сырья); при этом затраты на ферменты в расчёте на один галлон (3,8л) спирта из целлюлозы не превысят 20 центов.

Наряду с ферментативным осахариванием целлюлозосодержащего сырья возможна и прямая микробная биоконверсия в биоэтанол. В частности, этого удалось добиться учёным Объединенного Биоэнергетического Института (Joint BioEnergy Institute) США, которые сконструировали генномодифицированную бактерию *E.coli*, способную одновременно осахаривать целлюлозо-игемицеллюлозосодержащее сырьё и сбраживать образующиеся сахара в этанол.

Что же касается подготовки древесного сырья к ферментативному осахариванию, то эффективного решения, по-видимому, пока не найдено (дело в том, что в древесине содержатся лигнинные вещества, оказывающие ингибирующее воздействие на ферменты, способные осахаривать целлюлозу).

Для стимулирования разработок по производству этанола из древесного сырья правительство США, как государства, расходующего около 40% мирового потребления бензина (около 400 млн.т/год) и особо заинтересованного в сокращении его потребления, взяло на себя обязательство закупить у тех компаний, которые начнут производить биоэтанол из целлюлозосодержащего сырья в период до 2014 года, 250 млн. галлонов этанола до конца 2013 года по цене производителей.

Одной из специфических особенностей древесных гидролизатов (или ферментоллизатов) является наличие в них пентозных сахаров – ксилозы и арабинозы, которые не сбраживаются в биоэтанол обычно применяемыми дрожжами-продуцентами; между тем, доля пентоз по отношению к гексозам в древесных гидролизатах обычно составляет около 1/3. Для сбраживания пентоз в биоэтанол подобраны специальные виды дрожжеподобных грибов, относящихся к родам *Pachizolen* и *Candida*; кроме того, создан генномодифицированный штамм дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, в который введен ген утилизации ксилозы из дрожжей *Pichia pastoris*; при использовании данного штамма выход биоэтанола на древесных гидролизатах увеличивается на 40%.

Наряду с целлюлозосодержащим сырьём другим весьма перспективным сырьём для производства биоэтанола (а также - других биотоплив) учёные всего мира считают водоросли, поскольку растут они круглогодично, без участия человека, а урожайность их во много раз больше, чем у наземных растений.

Основным компонентом морских водорослей являются полиальгиновые кислоты, содержание которых составляет около 60%.

Для конверсии полиальгинатов в биоэтанол учёными США (лаборатория биоархитектуры, Беркли, Штат Калифорния) создан генномодифицированный штамм бактерии *E.coli*, который характеризуется достаточно высокой продуктивностью. Выход биоэтанола может достигать 28% от массы сухих водорослей.

Японскими исследователями (институт Тохоку) подобран для промышленного культивирования вид водорослей, способных непосредственно сбраживаться дрожжами в биоэтанол (достаточно только предварительного измельчения водорослей). Выход биоэтанола может достигать 200л из 1т сухих водорослей.

Первый в мире завод по производству биоэтанола из водорослей построен в штате Флорида США. Установлены 40 биореакторов для культивирования фотоавтотрофных микроводорослей из прозрачного материала. Среда культивирования – вода, насыщенная CO_2 . Выработка биоэтанола с 1 биореактора – 1000 галлонов в год, цена – менее 1 доллара за 1 галлон.

Подобный завод строит в Бразилии компания SAT. Специальные фотосинтезирующие автотрофные водоросли выращивают в биореакторах, оснащенных оптическими волокнами, через которые в биореакторы проникает солнечный свет; источником углекислого газа, подаваемого в биореакторы, являются отходы от производства биоэтанола из сахарного тростника, которые специально сжигают для обеспечения роста водорослей. Ожидаемая стоимость биоэтанола из водорослей – 40-50 центов за 1 литр.

Большой интерес у специалистов вызвала информация Американской компании Coskata о разработанной ею технологии производства биоэтанола из любого органического сырья (не только биологического). Сущность технологии заключается в том, что сырьё подвергается термokatалитической конверсии в смесь, состоящую из окиси углерода и водорода, далее эту смесь (т.н. синтез-газ) подают в биореактор, в котором культивируются особые бактерии (это ноу-хау компании, их назвали «проприетарные»), отличающиеся тем, что используя синтез-газ в качестве углеродного субстрата в анаэробных условиях, они продуцируют этанол без каких-либо побочных примесей.

В заключение отметим, что по энергетической плотности биоэтанол значительно уступает бензину (теплоты сгорания 19,6 и 32 МДж/л соответственно). Однако, замена бензина биоэтанолом приводит к пропорциональному снижению выброса парникового газа (CO_2) в атмосферу, кроме того, резко снижается токсичность выхлопных газов.

Биобутанол

Биобутанол как компонент моторных топлив представляет значительно больший интерес, нежели биоэтанол из-за более высокой энергетической плотности (29,2 МДж/л против 19,6 МДж/л у биоэтанола), меньшей летучести, отсутствия наркотических свойств и по ряду других эксплуатационных качеств.

Биобутанол так же, как и биоэтанол, образуется в результате анаэробной биоконверсии моносахаридов, но при участии не дрожжей, а бактерий, относящихся к роду Клостридий. Данный процесс осуществляется в промышленных масштабах сначала 20 века и известен как ацетоно-бутиловое брожение. На первых заводах целевым продуктом производства был не бутанол, а ацетон, хотя выход ацетона (по отношению к сырью) был вдвое меньше, чем бутанола. В дальнейшем, после того, как была установлена более высокая ценность бутанола (по сравнению с ацетоном) как растворителя, он стал главным продуктом производства.

Идея использовать бутанол подобно этанолу в качестве компонента моторных топлив родилась сравнительно недавно. Объективным препятствием к этому была высокая стоимость бутанола, производимого по традиционной технологии, основанной на ацетоно-бутиловом сбраживании сахаросодержащих сред бактериальным штаммом *Clostridium acetobutylicum*; выход бутанола по этой технологии составлял 1,3 галлона на 1 бушель зерна, тогда как выход этанола – 2,85 (1 галлон – 3,8 литра, 1 бушель – 35 фунтов или 14 кг).

После сопоставления всего комплекса свойств бутанола и этанола в качестве компонентов моторных топлив специалистам стало ясно: преимущества бутанола настолько значительны, что производством его именно как моторного топлива следует заняться безотлагательно.

К настоящему времени в этом направлении достигнуты значительные успехи. Во-первых, селекционирован новый штамм *Cl.beijerinckii*, применение которого взамен традиционного позволило увеличить выход бутанола с 15 до 42% по отношению к глюкозе как основному углеродному субстрату. Во-вторых, выход бутанола с традиционным штаммом удалось повысить за счёт иммобилизации его на специфическом носителе, а также использования иммобилизованного штамма *Cl.tyrobutylicum*.

С учётом новых разработок реально достигнутый выход бутанола при ацетоно-бутиловом брожении составил 2,5 галлона на 1 бушель зерна, и он становится вполне

конкурентно-способным по сравнению с этанолом в качестве компонента моторного топлива.

Крупнотоннажное производство биобутанола в принципе возможно осуществить очень быстро постольку, поскольку оно базируется на том же самом сырье, что и производство биоэтанола, и всё оборудование спиртовых заводов также можно использовать для производства бутанола. Очевидно, что владельцам спиртовых заводов выгодно перепрофилировать их на выпуск биобутанола (для российских производителей важно, что биобутанол – не подакцизный товар).

Суть современных технологий производства биобутанола из древесного сырья состоит в том, что исходное сырьё измельчают до размеров частиц в несколько микрон, а последующее осахаривание производят с использованием ферментных препаратов отечественного производства; дальнейшие стадии осуществляются традиционно – так же, как при производстве бутанола из зернового сырья. В планах корпорации было строительство 30 заводов по производству биобутанола, но пока что разработка не получила развития.

Ещё одним достижением в этой области является разработка генномодифицированного штамма бактерии *Clostridium cellulolyticum*, способного синтезировать изобутанол непосредственно из целлюлозы (штамм создан в Научном центре биоэнергетики Министерства энергетики США совместно с Калифорнийским Университетом в Лос-Анджелесе).

В целом оценивая ситуацию с производством биобутанола, следует признать, что она находится лишь на начальной стадии разработки; по сравнению с производством биоэтанола данное производство более энергозатратно: микроорганизмы-продуценты отличаются высокой чувствительностью к бутанолу и получаемые растворы не могут иметь высокую концентрацию; технологически процесс ацетоно-бутилового брожения более сложен, нежели спиртового; отделение бутанола от сопутствующих растворителей также связано с затратами; предлагаемые генномодифицированные штаммы являются дорогостоящими.

Биодизель

Биодизель – это обобщенное название жидких топлив, получаемых путём этерификации масел или переэтерификации жиров. Соответствующим агентом этерификации является метиловый или – реже – этиловый спирт. Таким образом, биодизель – это многокомпонентные жидкие топлива, состоящие из метиловых или этиловых эфиров высших ненасыщенных и жирных кислот. Поэтому было бы правильное употреблять термин биодизель во множественном числе.

Биодизель рассматривается в государствах ЕЭС как основное возобновляемое жидкое биотопливо. Объём его производства растёт быстрыми темпами. Так, за период с 2002 года по настоящее время объём производства биодизелей в Европе увеличился с 1,5 млн.т/год до 17 млн.т/год. Согласно прогнозам, к 2020 году объём производства биодизелей в мире составит 120 млн.т/год.

Лидером в производстве и использовании биодизелей в Европе является ФРГ, где их продают на более, чем 2000 заправочных станциях.

В некоторых государствах на биодизельное топливо переводят муниципальный транспорт, поскольку биодизель является более экологичным топливом, нежели бензин; В частности, в выхлопных газах автомобилей (работающих на биодизеле) снижается содержание окиси углерода, сернистых соединений и – особенно важно – полициклических ароматических углеводородов (известных как канцерогенные вещества). В Новой Зеландии проводятся испытания по использованию биодизеля в качестве авиационного топлива. Выход биодизеля из различных масличных культур (в л/га) составляет: из рапса – 1100, из подсолнечника – 690, из сои – 400.

Рассмотрим основные технологии производства биодизелей.

Циклическая технология – самая простая из технологий по получению метиловых эфиров жирных кислот.

Требуется смешать этанол с растительным маслом в соотношении от 1:4 до 1:20 (1:6 - оптимальный вариант) в реакторе с мешалкой. В конфигурации реактора должна быть предусмотрена система конденсации метанола. Обычно для реакции достаточно +65 °С. Количество щелочных катализаторов (NaOH или KOH) должно составлять 0,3-1,5% от массы растительного масла.

В первую очередь в реактор заливается масло, за этим метанол с катализатором. Мешалка используется для лучшего перемешивания веществ, но к концу реакции её следует отключить потому, что должно произойти отделение глицерина от общей массы.

Когда прекращается перемешивание, реактор начинает действовать как сепаратор. После слива глицерина через донный клапан может быть запущена вторая реакция. Перекачивание смеси в другую ёмкость или применение центрифуги может благоприятно способствовать сепарации. Метанол из эфира и глицерин удаляются при помощи испарителей.

Дальше эфир нейтрализуется, тщательно промывается водой для удаления остаточного метанола и солей и сушится. Готовое биодизельное топливо перекачивается на хранение. Глицерин нейтрализуется, также промывается водой и отправляется на дальнейшую очистку.

Расход гидроксидов натрия или калия составляет от 0,3 до 1,5% от количества перерабатываемого сырья. Расход метанола составляет около 100 кг на 1 тонну произведённого биодизеля.

Безкаталитическая технология. Главное отличие состоит в том, что в реакционную смесь вводят вспомогательный растворитель тетрагидрофуран, что резко улучшает взаимную растворимость метанола с маслами. Благодаря этому удалось снизить температуру процесса этерификации до 300, а продолжительность – до 5-10 минут.

Реакционная смесь характеризуется очень чётким разделением на «эфирный» и «глицериновый» слои, исключается необходимость в промывке (не вводится катализатор) и сушке (не вводится вода с катализатором) продукта.

Суперкритическая технология существенно отличается от всех прочих режимными параметрами проведения процесса этерификации: температура 350-400, давление – около 80 атмосфер, соотношение метанол : масло – 42:1; это позволяет проводить процесс без использования катализаторов и при высокой производительности (продолжительность этерификации сокращается до 3-5 минут).

За рубежом распространена практика производства биодизелей из «отработанных» растительных масел, собираемых из ресторанов и кафе. Суммарный объём производства биодизеля в государствах ЕЭС около 3 млрд. л/год.

В связи с тем, что ресурсы растительных масел, производимых из сельскохозяйственных культур, ограничены, специалистами в области производства биодизеля проводятся исследования по культивированию специальных видов водорослей, как перспективного сырья для производства биодизеля. Установлено, что водоросли, относящиеся к родам *Chlamydomonas*, *Chlorella* и другим, способны накапливать в составе своей биомассы от 20 до 80% липидов, на основе которых возможно производить биодизель. Указанные водоросли автотрофны, для их роста необходимы только вода, углекислый газ и солнечный свет; кроме того, они очень быстро растут; урожайность их может достигать 50 г/м²*сутки; их можно выращивать как в открытых водоёмах, так и в фотобиореакторах, устанавливаемых вблизи от ТЭЦ, как источников и углекислого газа и бросового тепла.

Ещё одно новое направление в производстве биодизеля из растительного сырья – это обработка растительного сырья генномодифицированными микроорганизмами. В частности, учёные Калифорнийского Университета совместно с промышленной биотехнологической компанией LSG(CША) разработали генномодифицированный

штамм бактерии E.Coli, обладающий способностью превращать целлюлозу и гемицеллюлозы в биодизель.

Вопросы задания

1. Сырьё, традиционно используемое для производства этанола;
2. Выход этанола по отношению к сырью;
3. Блок-схема производства этанола из зерна или картофеля;
4. Производство биометанола;
5. Производство биобутанола;
6. Суть современных технологий производства биобутанола.
7. Основные технологии производства биодизелей.
8. Направления в производстве биодизеля из растительного сырья.

Список литературы:

1. 1.Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов/ С. А. Ахметов. –СПб. : Недра, 2013. –544с. : ил. –Библиогр.:с. 541. – ISBN978-5-905153- 44-2.
2. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы/Х.Анчита,Дж.Спейт;[пер.сангл.];подред.О.Ф.Глаголевой.–СПб.:ЦОП «Профессия»,2012.–384с.:ил.–ISBN978-0-8493-7033-5(англ.)–ISBN978-5-91884-040-5.
3. Переработка нефти:теоретические и технологические аспекты/подред.Н.Г.Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с. : ил. – ISBN 5- 93969-040-8.
4. Мановян,А.К.Технология переработки природных энергоносителей:учеб.пособие/А. К.Мановян.–М.:Химия: КолосС,2004.–456с.–(Для высшей школы). –Библиогр.: с.453-455.– ISBN 5-98109-004-9.

Практическое занятие №6

Технология переработки природных нефтебитумов.

Цель: Приобретение знаний и практических навыков в современных условиях развития альтернативных технологий в нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать свойства и особенности переработки природных нефтебитумов;

Умения: уметь выбирать технологию переработки природных нефтебитумов для получения моторных топлив;

Компетенции или их части:

- Способность обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-1)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для получения моторных топлив из альтернативных источников сырья на предприятиях и подразделениях нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Теоретическая часть

Природные нефтебитумы (ПНБ) - тяжелые вещества плотность больше 1 и вязкостью больше 100 Па.с. Они добываются шахтным или карьерным методом, либо внутри-пластовым горением. По своему виду эта смесь органического вещества с горной породой в разных количествах. Это может быть песок, пропитанный, битумом или плотная органическая порода с прослойками битуминозной массы (киры или сланцы).

Общие запасы по оценкам конференции в Каракасе составляют около 400 млрд.т., в том числе извлекаемых около 180 млрд.т. Из этого количества общих запасов около 100 млрд.т. находятся в Канаде и 250 млрд.т. в Венесуэле.

Содержание органического вещества в ПНБ среднем 10-15%, однако в разных по разному: в 16% запасов - до 3% (бедные ПНБ), в 63% запасов -5%, а в 21%- свыше 3%.

Основные показатели качества ПНБ следующие:

	Атабаска Канада	Санмигель США	Средние свойства
Плотность кг/м³	1010	1090	920-1100
Вязкость, Па.с.	5×10^6	2×10^7	
Вязкость при 40°C, мм /с	3000		90-3200
Температура застывания, °C	10	80	
Коксуемость, %	14	25	5-20
Содержание, %:			
фр. до 300°C			8-35
фр. выше 350°C	85	95	
фр. выше 500°C	50	75	
Серы, %	4	10	2,8-5,4
Азота, %	6	4	3-7
Асфальтенов, %	18	37	4-26
Смолы, %			16-34
Парафины, %			0-4
Ванадия, мг/кг	250	85	100-900
Никеля, мг/кг	100	25	100-500

Почти все показатели очень высокие и это делает переработку ПНБ специфичной. Много тяжелых фракций, много азота и асфальтенов, а также высокая коксуемость. Большое содержание металлов.

Горючие сланцы составляют общие запасы около 475 млрд. т., причем основные из них - 320 млрд. т. в Северной Америке и 115 млрд. т. в Южной Америке. Извлекаемых запасов сланцев всего 30-50 млрд.т. Производство синтетической нефти из сланцев предполагалось в США к 1995 году около 20 млн. т/г, однако эта цифра не была достигнута. Выход жидкого топлива из сланцев примерно 60-85% (а из угля до 40%). Пока сланцы вовлекаются в переработку в малых количествах.

Объемы производства.

Пионером в переработке ПНБ является Канада, где с 1967 г. действовало два завода фирмы "Санкор" (в Мак-Мари) мощностью по 2,2 млн. т/г по конечному продукту - синтетической нефти. Сейчас действуют две большие фирмы Синкруд и Санкор.

По фирме Синкруд в 1995 году выработано 12 млн. тн. синтетической нефти с затратами 13.7 долл., за баррель (80 долл., за тонну) при этом прибыль компании составила 265 млн. долл. Примерно 500 тыс. тн./сут. ПНБ добывается ежедневно, причем около 2 тн. ПНБ должно быть переработано, чтобы получить 0,15 тн. синтетической нефти. Доля экстракции органического вещества от ПНБ составила 90%. Две коксовые установки производительностью по 18 тыс. т/сут. работают в межремонтный периодом 2 года.

По фирме Санкор в 1995 году было произведено 4,5 млн. тн. продукции с затратами также около 80 долл./тн. при общей прибыли 130 млн. долл. за 1995 год.

Целый ряд других компаний уже начали или начинают добычу ПНБ (Канада Галф Рисерч, Джапан Канада Ойл Сэндс, Гибсон Петролумидр.). Пока все вместе они добывают около 2 млн. т., но добыча расширяется. Всего по декабрь 1994 года добыто около 300 млн. тн. ПНБ. В ближайшие годы производство синтетической нефти в Канаде достигнет 20 млн. тн./год.

К сожалению, нет данных по Венесуэле, но имея, в виду большое производство ванадия из коксов ПНБ и ВВН переработка их также немалая. По крайней мере, чтобы получать свыше 1600 тн./год V_2O_5 нужно переработать 10-15 млн. тн./год ПНБ, а поскольку не весь ПНБ идет на производство металла, то переработка ПНБ еще выше.

Переработка ПНБ.

Технологическая переработка ПНБ включает:

- извлечение битума из породы;
- коксование битума;
- гидрооблагораживание продуктов коксования;
- получение синтетической нефти и ее переработка в смеси с нефтью.

Одна из важнейших проблем переработки ПНБ это извлечение органической массы из породы. Существует 3 способа извлечения.

1. Отпарка горячей (85 °C) водой во вращающихся барабанах с последующей экстракцией битума из воды бензином. Степень извлечения битума достигает 90 % при содержании битума в породе 11% и более и резко снижается при меньше 11%. Это наиболее распространенный сейчас метод в Канаде, хотя имеющий большие недостатки: большой выход влажного шлама загрязненного остатками органической массы и щелочью, и загрязнения окружающей среды шламом (не утилизируемым).
2. Измельчение ПНБ и прямая экстракция битума органическими растворителями (бензин, керосин, хлорорганика). Недостатки его: низкая степень извлечения битума (60-80%); большие потери растворителя с породой; огромные затраты на регенерацию растворителя из-за больших кратностей экстракции.
3. Измельчение ПНБ и его непосредственная термокаталитическая переработка (ХТТМ 8/84) в кипящем слое продувкой CO_2 с водяным паром при температуре от 100 до 500 °C (расход $CO_2 + H_2O$ до 100% на органическую массу ПНБ). Извлечение органического вещества - 95-96%. Получают продукт с $M_{cp} = 170-280$, содержащей олефинов 3-27% смол и коксуемостью 1 -4%.

Схема переработки ПНБ в принципе следующая (из битума месторождения Атаба-ски, провинция Альберта).

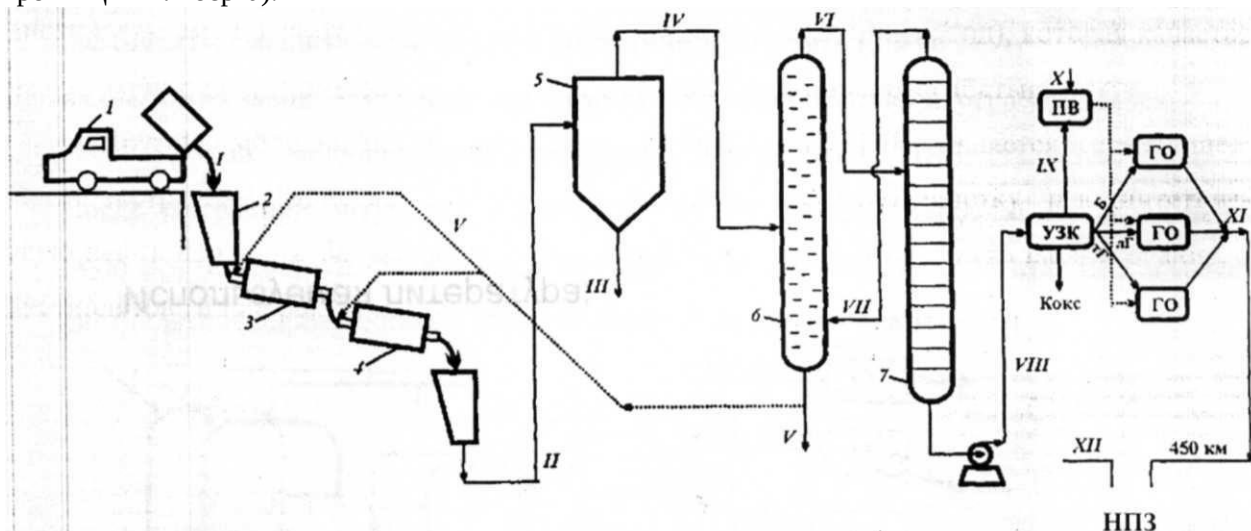


Рис.1 Принципиальная схема получения "синтетической" нефти из природного нефтештукта месторождения Атабаска (Канада):

1 - транспортное средство; 2 - дробилка; 3,4- шаровые мельницы; 5 - гидроциклон; 6 - экстрактор природного нефтештукта бензином; 7 - отгон бензина от нефтештукта;

потоки: I -порода природного нефтештукта; II - пульпа; III- песок; IV - водная эмульсия нефтештукта; V- вода; VI - раствор нефтештукта с бензином; VII - бензин; VIII -нефтештукта на переработку; IX- углеводородный газ; X- водяной пар; XI - "синтетическая" нефть; XII - обычная нефть. НПЗ-нефтештуктаперерабатывающий завод.

Мощность установки по синтетической нефти 2 млн.тн./год. Выход синтетической нефти от битума примерно 60 %, т.е. если в битуме содержится 10% органического вещества, то завод перерабатывает ПНБ-35-38 млн.тн./год.

В начале дробят ПНБ в мельницах, измельчают породу в среде горячей воды. Затем всерии циклонов отделяют песок, а воду с эмульгированным битумом направляют на экстракцию.В экстракторе бензином извлекают битум, отводя снизу воду, а в ректификационной колонне отгоняют бензин от битума. Получив, таким образом, 3.4 млн.тн./год битума направляют его на коксование. Коксование в одном случае замедленное, а в другом -в кипящем слое кокса (второй предпочтительнее, т.к. кокс из битумов содержит около 5% серы и не имеет сбыта, а при его газификации, возможно, его рациональное использование на синтез-газ или топочный газ).

Газ с установки коксования идет на производство водорода для гидроочисток. Кокс, как уже упоминалось, идет на газификацию. Дистилляты коксования (бензин, легкий и тяжелый газойль) идут на три установки гидроочистки, откуда гидроочищенные дистилляты смешиваются, образуя синтетическую нефть (2 млн.тн./год), которая качается на 450 км на завод Эдмонтоне, где в смеси с обычной нефтью перерабатывается.

Другой модификацией установки переработки ПНБ является следующее: Послеэкстракции битум как обычно идет на коксование, гидроочистку и в синтетическую нефть. Но часть битума идет на гидрокрекинг с возвратом остатка на коксование, а дистиллятов гидрокрекинга в виде топлив (что является преимуществом).

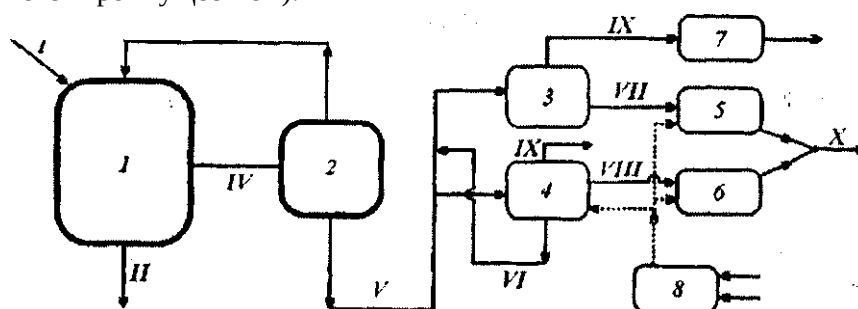


Рис.2Установка переработки ПНБс гидрокрекингом.

1 - блок экстракции органического вещества; 2 - отгон растворителя; 3 - блок коксования в кипящем слое; 4 - блок гидрокрекинга; 5, 6 - блоки гидроочистки; 7-очисткагаза; 8- производство H_2 ;

потоки: 1- порода природного нефтеститума; II - потери нефти с породой; III - нефть; IV - растворнефтеститумаснафтой; V-нефтеститум; VI-остатокгидрокрекинга(рецирку-лят); VII, VIII-дистиллятные фракции; IX- углеводородный газ; X- "синтетическая" нефть

Почтивсестехнологии-с максимальнымвыводомизсистемы углерода.

Есть и другие варианты переработки ПНБ, которые в той или иной степени являются развитием или упрочением известной схемы.

- Прямой метод коксования ПНБ во вращающихся печах минуя стадию экстракции (ф.Аостра, Канада, на пилотной установке 5 т/час испытывала эту технологию).
- Прямое коксование ПНБ подобно коксованию угля при 550 °С непосредственно в породе (процесс "Лурги-Рургаз" и др.).

До существующей технологии (экстракция битума ЗК-ГО- синтетическая нефть) испытывают различные фильтры для более полного извлечения битума из шлама, чтобы больше вовлечь его в переработку и меньше сбрасывать со шламом в окружающую среду.

Получение топливмасел изПНБ только начинающийсяпутьпереработке органических веществ и он начнет, быстро развиваться только когда сильно возрастут цены на нефть и газ (в 3-5 раз и более).

Возможно, что переработка ПНБ будет сочетаться с получение искусственного жидкого топлива ИЖТ из сланцев и угля (например, добавляться в пасту перед гидрированием), т. е. переработка ПНБ это переходный этап в получении ИЖТ из концентратов углерода (уголь, сланцы) и его широкое внедрение потребует решение, главным образом, проблемы водорода.

Продукты переработки ПНБ

Считаянабитумвыходыпродуктовследующие:

1. Газ углеводородный $C_1 - C_4$ в количестве 8-9%, в том числе при коксовании 4-5 %, при гидроочистке 1-2 % и при переработке синтетической нефти 2-3%.
2. Кокс замедленного коксования 25-30% (если коксование непрерывное в кипящем слое, то выход кокса меньше 20-25%). Кокс дальше идет на газификацию, с отбором синтез-газа, его очисткой, и затем синтезом углеводородов C_1-C_{30} или метанола.
3. Гидроочищенныйбензин15-20%(компонентсинтетическойнефти).
4. Гидроочищенныедизтоплива45-50%(компонентсинтетическойнефти).
5. Гидроочищенныйвакуумныйгазойль25-30%(компонентсинтетическойнефти).

Припереработкесинтетическойнефтивсмесисобычнойнефтьювыходпродуктовбудет иными.

Вопросыизадания

1. Основныепоказателикачестваприродныхнефтеститумовисланцев(ПНБ).
2. ОбъемпроизводстваПНБ.
3. ПереработкаПНБ.
4. Принципиальная схема получения "синтетической" нефти из природного нефтеститума месторождения Атабаска (Канада).
5. УстановкапереработкиПНБсгидрокрекингом.
6. ПродуктыпереработкиПНБ.

Списоклитературы:

- 1.Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов/ С. А. Ахметов. –СПб. : Недра, 2013. –544с. : ил. –Библиогр.:с. 541. – ISBN978-5-905153- 44-2.
1. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы/Х.Анчита,Дж.Спейт;[пер.сангл.];подред.О.Ф.Глаголевой.–СПб.:ЦОП «Профессия»,2012.–384с.:ил.–ISBN978-0-8493-7033-5(англ.)–ISBN978-5-91884-040-5.
2. Переработканефти:теоретическиеитехнологическиеаспекты/подред.Н.Г.Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с. : ил. – ISBN 5- 93969-040-8.
3. Мановян,А.К.Технологияпереработкиприродныхэнергонаосителей:учеб.пособие/А.К. Мановян.–М.:Химия: КолосС,2004.–456с.–(Для высшей школы). –Библиогр.: с.453-455.– ISBN 5-98109-004-9.

Практическое занятие №7

Горючие сланцы.

Цель: Приобретение знаний и практических навыков в современных условиях развития альтернативных технологий в нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать свойства и особенности переработки горючих сланцев;

Умения: уметь выбирать технологию переработки горючих сланцев для получения моторных топлив и сырья нефтехимии;

Компетенции или их части:

- Способность обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-1)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для получения моторных топлив из альтернативных источников сырья на предприятиях и подразделениях нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Теоретическая часть

Отдельной задачей можно считать вовлечение в переработку с целью получения моторных топлив горючих сланцев, запасы сапропелитовой разновидности которых (кукерситы) для России оценены в 200 млрд т. Особенностью химического состава горючих сланцев является преобладание неорганической составляющей (50—80%) над органической (кероген 20—50%), Общие запасы горючих сланцев составляют около 475 млрд т, причем основные из них - 320 млрд т - находятся в Северной Америке и 115 млрд т - в Южной Америке. Извлекаемых запасов сланцев всего 30-50 млрд т. В США предполагалось довести производство "синтетической нефти" из сланцев к 1995 г. до 20 млн т/год, однако эта цифра не была достигнута.

Выход жидкого топлива из сланцев равен примерно 60-85 % (из угля - до 40%), Пока сланцы вовлекаются в переработку в очень небольших количествах.

Горючие сланцы — это тонкозернистые твердые породы, содержащие органические соединения, до 20% которых приходится на долю битумов, а остальная часть представлена керогеном — веществом, инертным к химическим реагентам и практически не растворяющимся в органических растворителях. Органическая составляющая горючих сланцев тесно связана с минеральными веществами, образующими структурный каркас, внутри которого и располагаются микроскопические скопления органического вещества. Химический состав минеральной части сланцев весьма разнообразен и по этому признаку выделяют карбонатные, алюмосиликатно-карбонатные и алюмосиликатные сланцы. В виде примесей в сланцах содержатся многие редкие и рассеянные элементы. По сравнению с углями, петрографический состав сланцев изучен недостаточно, что затрудняет их типизацию. По составу органического вещества и степени метаморфизма горючие сланцы предложено делить на два основных типа. *Сапропелевые сланцы* имеют наибольшее распространение и отличаются повышенным содержанием органического вещества однородного состава. *Сапропелево-гумусовые сланцы* содержат меньшее количество органического вещества, состав которого неоднороден. Они, как правило, отличаются от сапропелевых более высоким содержанием серы (2 — 8%) и других гетероатомов и несколько более низким содержанием углерода и водорода.

Переработка горючих сланцев в жидкие продукты имеет давнюю историю. Первый патент на способ извлечения из сланцев дегтя, смолы и масла был выдан в Англии М. Илуэце в 1694 г. В 1850 г. ирландцем Д. Янгом был предложен процесс сухой перегонки сланца, который до

настоящего времени остается основным методом промышленной переработки. В разные периоды сланцы использовали и как энергетическое топливо и как источник получения жидких продуктов во многих странах, но к середине прошлого столетия сланцевая промышленность как самостоятельная отрасль сохранилась только в России и КНР.

На первых этапах развития сланцеперерабатывающая промышленность, развивавшаяся в СССР была ориентирована преимущественно на получение топливных продуктов — бензина, жидкого котельного топлива и газа. Впоследствии в условиях крупномасштабного развития нефтепереработки и газовой промышленности и с учетом специфичности состава сланцевой смолы она была переориентирована на производство нетопливных продуктов, в том числе таких, которые не могут быть получены при переработке нефти и газа. Химическое направление позволило значительно улучшить экономику сланцепереработки и в складывающихся условиях развития топливно-энергетического баланса оно, очевидно, будет доминировать и в перспективе.

При термообработке горючих сланцев происходит термическое разложение керогена с образованием смолы, газа и углеродистого остатка.

При этом выход летучих веществ определяется содержанием и элементным составом органической массы сланцев. Наиболее высокий выход смолы и газа наблюдается при перегонке сапропелевых сланцев. Выход смолы на органическое вещество может для разных сланцев меняться от 18 до 65%.

Процессы переработки сланцев разделяются на наземные (поверхностные) и подземные (в пласте). При подземной перегонке (метод Горного Бюро США) непосредственно в пласте с помощью взрыва, гидравлического удара или выщелачивания создаются проницаемые зоны между пробуренными по определенной сетке скважинами. Затем в одной или нескольких скважинах сланцы поджигают. В эти же скважины закачивается воздух, который поддерживает горение и транспортирует горячие газы, образующиеся при горении, через толщу сланца. Получающаяся в пласте сланцевая смола извлекается на поверхность через другие скважины.

По другой технологии (США) 15 — 25% сланца извлекается из пласта на поверхность обычным шахтным способом, а оставшаяся горная масса разрушается с помощью взрыва. В результате создается подземная камера-реторта, заполненная раздробленным сланцем. Он поджигается сверху, и в зону горения подается воздух. Образующаяся смола конденсируется на нижних холодных слоях сланца, стекает на дно камеры и откачивается оттуда через специально пробуренные скважины.

Метод подземной перегонки позволяет избежать трудностей и затрат, связанных с перемещением больших объемов горной массы, характерных для наземной переработки, а также отказаться от сооружения крупных установок на поверхности. Однако его использование осложняется проблемами создания проницаемости в пласте и загрязнением грунтовых вод растворимыми продуктами перегонки. Применение подземной перегонки обеспечивает невысокий коэффициент извлечения потенциальных ресурсов органического вещества сланцев и в настоящее время ограничено опытными масштабами.

При наземной переработке вначале сланцы извлекают на поверхность открытой или шахтной добычей. Открытая добыча позволяет более полно извлечь запасы, чем шахтная, но последняя наносит меньший урон окружающей среде. Извлеченный на поверхность сланец подвергается термической перегонке в специальных аппаратах-ретортах. Перегонка ведется обычно при атмосферном давлении, так как при повышении давления снижается выход смолы за счет роста выхода газа. Температура процесса поддерживается в пределах 450 — 550 °С и должна быть ниже температуры разложения карбонатных материалов, присутствующих в сланцах.

Разработаны и прошли испытания на крупных опытных установках различные процессы наземной переработки сланцев. Наиболее интенсивно эти работы велись в США, где имеются большие запасы сланца свиты Грин-Ривер на территории штатов Колорадо, Юта и Вайоминг, и в Бразилии, где разведаны месторождения свиты Ирати. В основе всех процессов лежит

термическая перегонка, и различаются они по способу подвода тепла, необходимого для разложения органического вещества сланцев, а также конструкциями применяемых реторт.

Основной базой сланцевой промышленности СССР служил Прибалтийский бассейн, где переработка сланцев ведется с 1920-х годов. На месторождениях этого бассейна добывается сапропелевый сланец-кукерсит с высоким содержанием меркаптогена. Теплота сгорания кукерсита составляет 12,6—13,4 МДж/кг, содержание серы — около 1,5% (мас). Выход смолы из него достигает 22—24% (мас). В первичной смоле содержится много фенолов (до 28%), около 30% углеводородов, 35% нейтральных кислородсодержащих соединений и 2-3% асфальтенов. В составе углеводородной части смолы около 30% занимают oleфины. В небольших масштабах находят также применение высокосернистые сапропелево-гумусовые сланцы Волжского бассейна. Переработка прибалтийских сланцев осуществляется в агрегатах двух типов: вертикальных камерных печах и шахтных газогенераторах, которые предназначены для использования кускового сланца класса 25-125 мм. Свыше 80% смолы производится на газогенераторах единичной мощностью по сланцу 180-200 т/сут. В 1981 г. пущен в промышленную эксплуатацию головной образец нового поколения автоматизированных двухшахтных газогенераторов мощностью по сланцу 1000 т/сут. В перспективе производство сланцевой смолы может быть увеличено за счет вовлечения в переработку не только кускового, но и мелкого зернистого сланца класса 0 — 25 мм, доля которого в общей добыче достигает 70%. Процесс полукоксования такого сланца испытан на установке производительностью по сланцу 500 т/сут. В этом процессе (УТТ-500) теплоносителем является собственная сланцевая зола. Сооружена работающая по этому процессу крупная опытно-промышленная установка с двумя агрегатами мощностью по сланцу 3000 т/сут.

Получаемая при перегонке сланцев смола по физико-химическим свойствам отличается от природной нефти большей вязкостью, плотностью, высоким содержанием азота и кислорода. Ее свойства в определенной мере зависят от способа ее получения. Так как первичная сланцевая смола имеет высокую температуру застывания, обычно превышающую 20 °С, для получения из нее моторных топлив требуется предварительная переработка смолы, например коксование или гидроирование. Смола, не прошедшая предварительную обработку, транспортируется до перерабатывающих предприятий по специальным трубопроводам с обогревом. Определенную трудность при гидроочистке смолы может представлять наличие в ней твердых взвешенных частиц, которые должны удаляться центрифугированием или отгонкой тяжелого остатка. Гидроочистку смолы можно проводить без ее предварительного фракционирования с применением технологии гидрообессеривания нефтяных остатков. При этом для полного удаления азота потребуется от 260 до 350 м³ водорода на 1 м³ смолы (в зависимости от ее качества). Однако более целесообразно гидроочистку проводить до содержания азота в смоле 0,15 % (мас), а затем после фракционирования подвергать гидроочистке бензин, средние дистилляты и газойль раздельно. В таком варианте общий расход водорода на очистку 1 м³ смолы составит в среднем 280 м³.

При небольших объемах производства сланцевая смола может перерабатываться в смеси с обычной нефтью на действующих нефтеперерабатывающих предприятиях. При высоких объемах производства требуется создание специализированных заводов, на которых наряду с обычными процессами нефтепереработки должны быть предусмотрены процессы гидроочистки и производства водорода повышенной мощности.

Бензиновая фракция сланцевых смол, выход которой не высок, должна быть гидроочищена до содержания азота не более 0,5 мг/м³ во избежание деактивации катализатора реформинга, которому она подвергается для получения компонента высокооктанового бензина. При производстве реактивного и дизельного топлив гидроочистка соответствующих фракций смолы необходима с целью удаления из них смолообразующих соединений и других примесей и обеспечения стабильности готовых продуктов при длительном хранении. Содержание азота при этом снижается до 10 мг/м³; расход водорода на гидроочистку средних дистиллятов составляет

около 180 м³ в расчете на 1 м³ продукта. Максимальное содержание азота в газойле не должно превышать 0,3% (мас). После гидроочистки он может служить хорошим сырьем каталитического крекинга, так как в нем содержится много легкокрекирующихся парафинов и нафтен, а также сырьем гидрокрекинга с получением бензина и реактивного топлива. В целом затраты на переработку сланцевой смолы в моторные топлива примерно в 2 раза выше, чем при получении этих топлив из природной нефти.

Новые возможности открывают сапропелиты. Сапропелиты — продукты преобразования остатков низших растительных и простейших животных организмов в условиях непроточных водоемов. Они характеризуются слоистым строением, содержат до 12% водорода, выход жидких продуктов может достигать 70 — 80%. В настоящее время сапропелиты остаются невостребованными в химическую и коксохимическую переработку, при том, что большинство известных месторождений пригодны для разработки открытым способом. Оценочные запасы сапропелитов на юге Сибири превышают 2 млрд т.

В отношении использования сапропелитов сведений очень немного. Можно лишь отметить результаты поисковых исследований по гидропереработке жидких продуктов полукоксования сапропелитов Таймыльского месторождения, выполненных в Институте катализа СО РАН. Приводимые данные ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о практическом отсутствии в этих продуктах гидропереработки кислородсодержащих соединений. Хроматограмма показывает, что основные по интенсивности пики принадлежат парафиновым углеводородам. Предшествующие им пики, отвечающие компонентам с молекулярной массой на две единицы меньше, принадлежат олефиновым углеводородам, а в промежутке между основными пиками находятся ароматические углеводороды. Таким образом уже из хроматограммы следует, что гидрогенизат представляет собой смесь углеводородов различного строения, которые входят в состав бензиновых (C₅-C₆) и керосиновых (C₇-C₁₄) фракций, а также дизельного топлива. Очевидно, что полученные фракции после ректификации могут быть использованы для соответствующих целей.

Вопросы задания

1. Потенциал переработки горючих сланцев.
2. Что собой представляют горючие сланцы?
3. Типы горючих сланцев.
4. Динамика развития концепции переработки горючих сланцев.
5. Процессы переработки сланцев.
6. Переработка прибалтийских сланцев.
7. Технологии переработки сланцевой смолы.
8. Продукты переработки сланцевой смолы.
9. Перспективы переработки сапропелитов.

Список литературы:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. — М. : Химия, 2015. — 400 с. : ил. — (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). — Библиогр.: с. 394-395. — ISBN 978-5-98109- 099-8.
2. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С.А. Ахметов. — СПб.: Недра, 2013. — 544 с.: ил. — Библиогр.: с. 541. — ISBN 978-5-905153-44-2.
3. Мановян, А.К. Технология переработки природных энергоносителей: учеб. пособие / А.К. Мановян. — М.: Химия: КолосС, 2004. — 456 с. — (Для высшей школы). — Библиогр.: с. 453-455. — ISBN 5-98109-004-9.
4. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт; [пер. с англ.]; под ред. О.Ф. Глаголевой. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. — 384 с.: ил. — ISBN 978-0-8493-7033-5 (англ.) — ISBN 978-5-91884-040-5.

Практическое занятие №8 Коксование углей.

Цель: Приобретение знаний и практических навыков в современных условиях развития альтернативных технологий в нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать особенности технологии коксования углей;

Умения: уметь выбирать технологические параметры коксования углей;

Компетенции или их части:

- Способность обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-1)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для получения моторных топлив из альтернативных источников сырья на предприятиях и подразделениях нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Теоретическая часть

Коксование - это метод термической переработки, состоящий в нагревании угля без доступа воздуха до 1000-1100 °С (образуются летучие продукты и кокс).

Целевым продуктом является кокс, используемый в металлургии (0,8 т на 1 т чугуна). Кокс имеет плотность 1800-1950 кг/м³, насыпную плотность 400-500 кг/м³, пористость 49-53 %; в нем содержится летучих 0,7-1,2 %, углерода 96,5 %, серы 1-2 %; влажность 5 %, зольность 10-11 %, теплота сгорания 32 МДж/кг.

Выход кокса составляет 70-80%, остальное - летучие продукты.

При охлаждении и разделении летучих получают надсмольную аммиачную воду (сульфат аммония), смолу, обогащенную ароматическими углеводородами, и высококалорийный топливный газ.

Отличительной особенностью каменных углей является переход их органической массы (ОМУ) в пластическое состояние при 350-450 °С.

Коксуют угли с внешним подводом тепла. При его нагревании до 200 °С испаряется влага и удаляются растворенные в угле газы (метан и азот). При дальнейшем нагревании до 300 °С разложение угольного вещества несколько интенсифицируется, однако существенной потери массы еще не наблюдается.

В температурном диапазоне 350-450 °С уголь из сыпучего состояния переходит в пластическое (тестоподобное) за счет того, что начинается выделение смолы. При дальнейшем повышении температуры до 500-550 °С происходит резкое уменьшение массы угля и бурное выделение газа и смолы. Постепенно жидкая фаза исчезает, а твердый остаток превращается в полукокс.

При последующем увеличении температуры до 900-1000 °С протекают термохимические превращения в твердой фазе, и полукоксовая структура переходит в коксовую. Твердый остаток уплотняется, увеличивается его прочность и уменьшается объем - происходит усадка, благодаря чему "коксовый пирог" отделяется от стенок камеры, что облегчает его выгрузку.

На рис. 5.7 показан схематический разрез коксовой камеры и кривые температурного поля по ее ширине в разные периоды времени коксования.

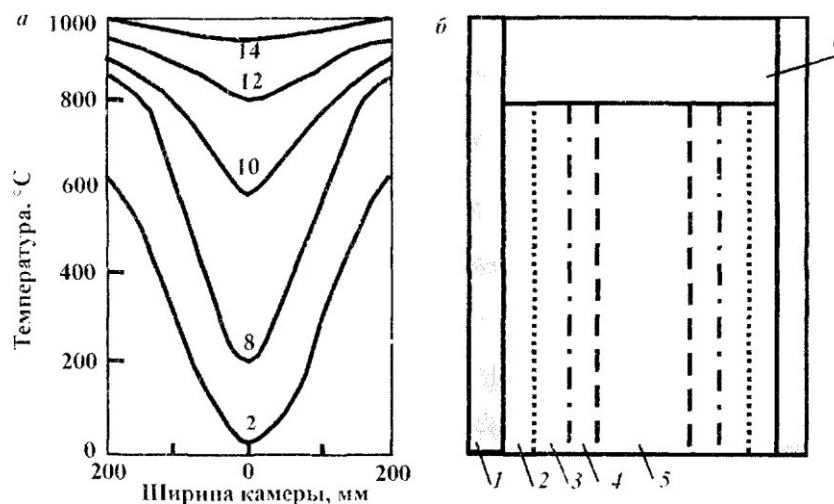


Рис.5.7.Динамика процесса коксования:

а-распределение температур по сечению коксовой камеры (цифры на кривых - время от начала коксования, часы); *б* - разрез коксовой камеры (1 - стенка, 2 - готовый кокс, 3 - полукокс, 4 - пластический слой, 5 - шихта, 6 - подсводовое пространство)

Из-за малой теплопроводимости шихты [$2 \cdot 10^4$ Вт/(м·К)] температура в центре камеры заметно ниже, чем у стенок, и она выравнивается лишь через 13-14 ч.

К числу основных факторов, влияющих на выходы продуктов коксования, относятся свойства перерабатываемого угля (табл. 5.12). Видно, что при переходе от газового угля к отощенно-спекающемуся (т.е. по мере уменьшения выхода летучих) нарастает выход кокса при соответствующем снижении количеств смол, бензола, газа и пирогенетической воды.

Таблица 5.12. Выход продуктов коксования из донецких углей

Продукты	Выход, % на сухой уголь			
	газовый	жирный	коковый	отощенно-спекающийся
Кокс	72,57	75,03	81,41	85,86
Пирогенетическая вода	5,27	5,10	2,87	1,7
Смола	4,83	4,41	3,07	1,85
Сырой бензол	1,37	1,05	0,8	0,38
Газ	14,74	13,0	10,85	9,9
Аммиак	0,22	0,22	0,26	0,2
CO ₂ и сероводород	1,0	1,19	0,74	0,11

Более наглядно взаимосвязь между выходом летучих из угля и выходами смолы, газа и кокса видна из рис. 5.8. Что касается состава газа, то, как следует из табл. 5.13, увеличение выхода летучих приводит к нарастанию в газе концентраций метана, оксида углерода и олефинов, а содержание азота и водорода снижается.

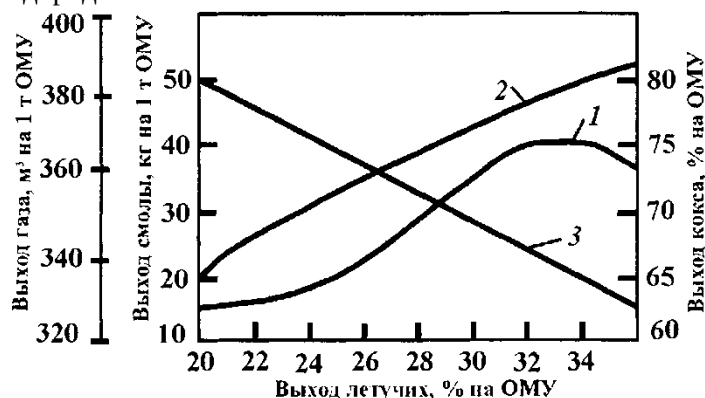


Рис.5.8.Зависимостьвыходагаза(1),смолы(2)икокса (3) отсодержаниялетучихвеществв органической массе угля (ОМУ)

Таблица5.13.Составкоксовогогаза[в %(об.)]приразномвыходелетучих

Выходлетучих, %	H ₂	CH ₄	CO	C _n H _{2n}	CO ₂	N ₂	O ₂
20	64	23	4,5	2	3,5	3,5	1,5
27	62	26	5	3	2	1,5	0,5
34	57	30	7	4	0,7	1	0,3

Увеличение выхода летучих приводит к нарастанию количества метана, СО и нафтенов и уменьшению количества водорода.

Важна также температура процесса. Так, для угля с выходом летучих 25 % по мере увеличения температуры от 1000 до 1147 °С возрастает объем прямого газа, а его плотность и теплота сгорания уменьшаются.

В коксовых печах уголь находится в узких камерах из огнеупора с подводом тепла через боковые стенки камер за счет сжигания в них газа. Процесс коксования очень длителен: 12-14 ч. Камеры имеют высоту 5-6 м, ширину 0,42-0,45 м, длину 15-16 м. Коксовый пирог выдавливают машиной, поэтому его ширина с машинной стороны равна 0,37-0,40 м. Современные печи объединяют в батареи по 50-60 камер, а 2-3 таких батареи образуют блок коксовых печей, обслуживаемых одной машиной.

Выводимый из печей коксовый газ содержит большое количество ценных продуктов, подлежащих извлечению и последующей переработке. В частности, в 1 м³ прямого коксового газа содержится (в граммах):

Водяные пары	250-450
Пары смолы	80-150
Ароматические углеводороды	30—40
Аммиак	8-13
Нафталин	до 10
Сероводород	6-40
Цианид водорода	0,5-2,5
Пиридиновые основания	0,4-0,6

На рис. 5.9 изображена принципиальная схема извлечения продуктов, содержащихся в коксовом газе. В схему входят охлаждение газа, очистка от твердых частиц и паров смолы, улавливание аммиака и пиридиновых оснований, отделение ароматических углеводородов и очистка от сернистых соединений и диоксида углерода. Кроме того, несомненно представляет интерес переработка смолы как сырья для получения жидких топлив и химических продуктов.

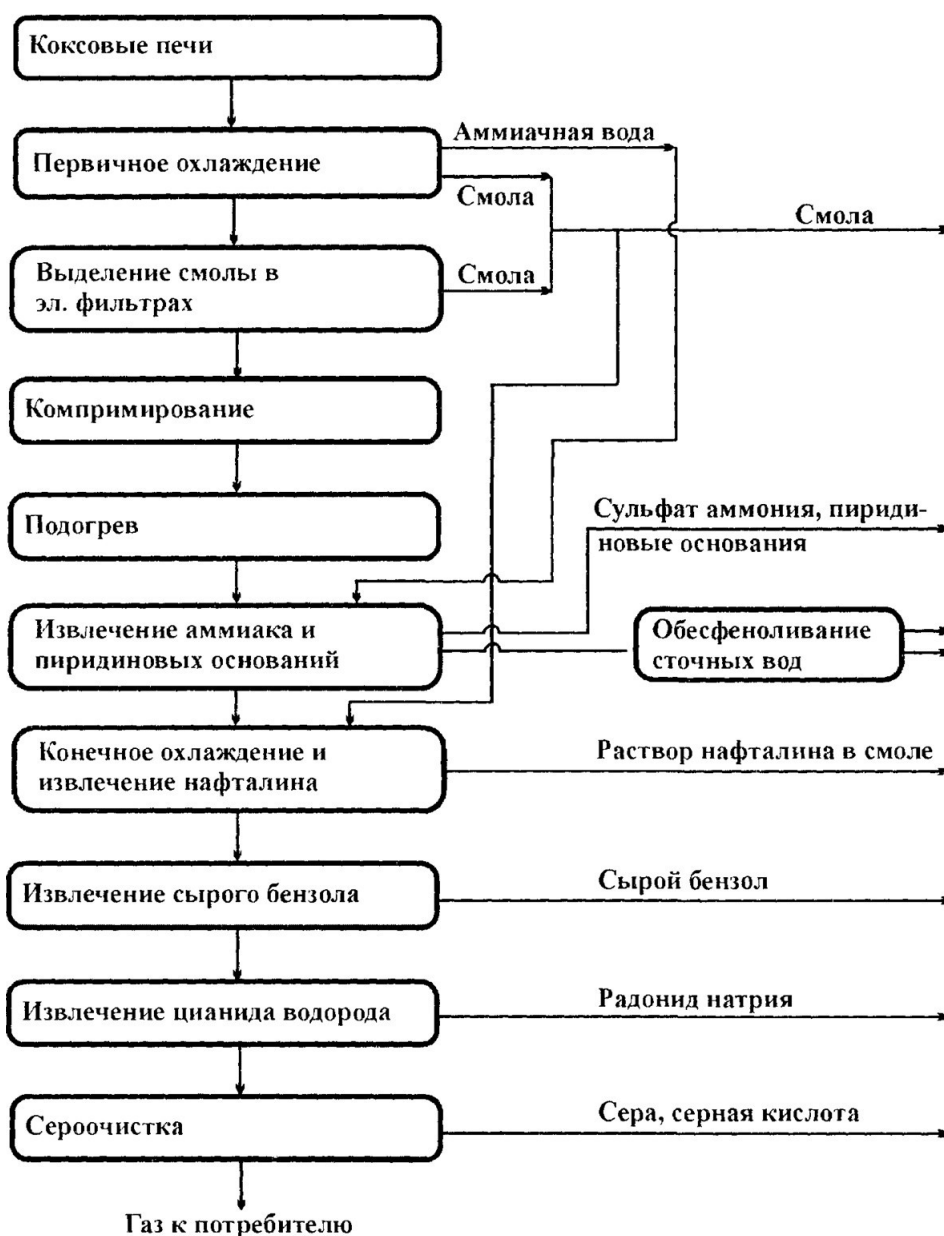


Рис.5.9.Схемаизвлеченияпродуктов,содержащихсявпрямомкоксовомгазе

О х л а ж д е н и е г а з а в-этообычнопервыйэтапихобработки.Дляэтого используют теплообменники смешения (скрубберы), эффективность которых высока, но в них загрязняется вода, которая поэтому подлежит дополнительной очистке. Широко используется также кожухотрубчатые теплообменники и холодильники.

Очисткагазово ттвердыхчастиципаровсмолыпроизводится в аппаратах двух категорий: сухие и мокрые.

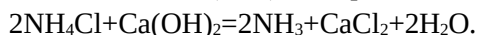
Сухие аппараты - это циклоны и мультициклоны, принцип действия которых основан на гравитационном отделении твердых частиц.

Простейшие пылеуловители мокрого типа - полые, насадочные или тарельчатые скрубберы, а также коагуляционные мокрые пылеуловители и пенные аппараты. Работа коагуляционного мокрого пылеуловителя основана на интенсивном дроблении на мелкие капли орошающей жидкости газовым потоком, движущимся с высокой скоростью (100-150 м/с).Аппарат имеет форму трубы Вентури, в которой газ поступает в конфузор; а жидкость - в горловину. Такие аппараты позволяют улавливать очень мелкие пылинки (0,1-1,0 мкм), однако имеют повышенное гидравлическое сопротивление (порядка 20-30 кПа).

Пенные пылеуловители - это барботажные тарельчатые аппараты, в которых газ движется со скоростью 2-3 м/с и, проходя через слой жидкости, оставляет в ней твердые частицы размером 1-2 мкм.

Но наиболее эффективным методом пылеочистки - это электрофилтры, в которых удаляются частицы и капли размером менее 0,1 мкм. Как правило, газ чистят в две-три ступени: на первой ставят циклоны, а окончательную очистку осуществляют в электрофилтрах.

Улавливание аммиака и пиридиновых оснований. Аммиак содержится в газе из коксовых печей в количестве 8-13 г/м³, из которого около половины растворяется в надсмольной воде при первичном охлаждении коксового газа (при охлаждении газа водой) в виде аммония (NH₄)₂CO, (NH₄)₂S и NH₄CN, легко разлагающихся при нагревании до 50-60 °С. Другие соединения [NH₄Cl, NH₄CNS, (NH₄)₂SO₄] разлагаются раствором Ca(OH)₂, например:



Поэтому улавливание аммиака происходит в две стадии: выделение его из водной среды и связывание (вместе с аммиаком, содержащимся в газе) серной кислотой в сульфат аммония (удобрение). Для этого коксовый газ, очищенный от паров смолы в электрофилтрах, подогревают до 50-60 °С и подают в барботажный аппарат - сатуратор, в который также подают серную кислоту. Кристаллы сульфата аммония оседают в нижней конической части сатуратора, откуда направляются в отстойник.

Наряду с улавливанием аммиака серная кислота осуществляет связывание содержащихся в коксовом газе легких пиридиновых оснований (C_nH_{2n-5}N). Этих соединений в газе примерно в 20 раз меньше, чем аммиака, однако их извлечение является технологически необходимым и экономически целесообразным, так как благодаря этому остальные продукты, выделяемые из коксового газа, получаются более чистыми.

Улавливание ароматических углеводородов, которых в газе содержится около 30-40 г/м³, производится абсорбцией жидкими поглотителями. В качестве абсорбента применяют поглотительное масло - фракцию той же каменноугольной смолы, выкипающую в пределах 230-300 °С и очищенную от фенолов и пиридиновых оснований. Расход абсорбента составляет 1,5-1,6 л/м³ газа.

Ароматику выделяют из коксового газа при 25-30 °С в насадочных скрубберах (в трех последовательно), а насыщенный абсорбент подвергают дистилляции с острым паром в колонне, предварительно нагрев его до 145-180 °С. Десорбированные углеводороды (сырой бензол) имеют в своем составе (в %):

Бензол	65-80	
Толуол	10-15	
Ксилолы		4-7
Триметилбензолы	0,3-0,7	
Непредельные соединения (циклопентадиен, стирол, кумарон, циклогексен)	5-15	
Сернистые соединения (сероводород, сероуглерод, тиофеновые)	0,2-2,0	
Насыщенные и гидроароматические углеводороды	0,3-1,1	

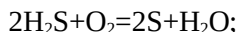
При разделении сырого бензола его вначале подвергают сернокислотной или каталитической гидроочистке от непредельных соединений, а затем ректификацией с острым паром выделяют его компоненты. Кубовые остатки ректификации используют для получения стирол-инденовых полимерных смол.

Очистка газа от сернистых соединений и диоксида углерода. При газификации угля более 90 % серы превращается в H₂S, а остальное - в CS₂, COS, тиофен C₄H₄S и меркаптаны. Очистка должна быть глубокой, так как допускается содержание серы для синтеза не более 2 мг/м³.

Существуют следующие методы сероочистки:

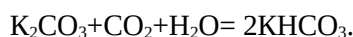
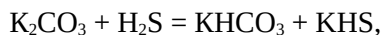
а) получение концентрированного сероводорода последующим окислением в серу или серную кислоту;

б) непосредственно окисление сероводорода в серу:



в) методы одновременного улавливания аммиака и сероводорода (метод применим только для коксового газа, где содержится аммиак и сероводород).

Наиболее простой и распространенный - карбонатный метод: очистка 15-20%-м раствором K_2CO_3 или Na_2CO_3 . Основные реакции:



Из газа извлекают сразу H_2S и CO_2 при 35-30 °С (в очищенном газе содержится 2-3 г/м³ сероводорода); десорбция производится при 70-100 °С и давлении 1-2 МПа.

По аналогичной же схеме очищают газ раствором моноэтаноламина (МЭА). Абсорбция осуществляется 15-20%-м раствором МЭА при 10-30 °С и давлении 0,2-0,6 МПа, десорбция - при 115-130 °С и давлении 0,15 МПа. Конечное содержание сероводорода снижается в газе до 5 мг/м³, а CO_2 - до 0,01 % (об.).

Как обычно, в качестве абсорбентов используется диметиловый эфир полиэтиленгликоля, N-метилпирролидон, смесь диизопропиламина с сульфоланом, метанол и др.

В итоге очищенный газ (который называют "обратным коксовым газом", так как 40-45 % его возвращают для обогрева коксовых печей), содержит в своем составе [в % (об.)]:

CO_2	1,5-2,7	CO	4,6-6,3
N_2	1,4-2,3	CH_4	22,6-25,7
O_2	0,3-0,8	C_2 и выше	1,5-2,7
H_2	53-62		

Использование жидких продуктов, образующихся при термической переработке угля, подразумевает в первую очередь переработку смол.

При полукоксовании и коксовании образуется жидкая фракция - смола, содержащая большое количество ценных веществ: фенолы, органические кислоты, азотистые основания, а также различные углеводородные фракции (воски, парафины), пригодные для получения моторных топлив.

Выход и состав первичных смол, получаемых при полукоксовании различных видов твердого топлива, приведен в табл. 5.14.

Таблица 5.14. Выход и состав смол, получаемых при полукоксовании различных твердых топлив

Показатели	Торф	Бурый уголь	Каменный уголь	Сланцы
Выход на сухое топливо, % (мас.)	5-9	6-10	7-12	До 18
Плотность, г/см ³	0,95-1,05	0,9-1,0	0,96-1,08	0,95-1,0
Содержание в смоле, % (мас.)				
фенолов	15-22	10-20	20-35	До 25
органических кислот	1,5-2,0	0,1-1,05	-	До 25
органических оснований	1,0-3,5	0,8-1,4	До 2,5	0,2-0,5
нейтральных веществ	40-60	До 65	40-60	До 65
твердых парафинов	3-8	7-19	4-6	-

До направления смолы полукоксования на переработку ее обезвоживают путем отстаивания с одновременным подогревом до 60-70 °С. Если отстаивание дает остаточное содержание воды более 0,2-0,5 %, то смолу подвергают центрифугированию.

По элементному составу смола близка к тяжелым нефтям: содержит до 19 % высокомолекулярных парафинов, сравнительно мало асфальтенов (3-6 %) и почти не содержит карбоидов. В зависимости от условий переработки из смолы могут быть получены в различных соотношениях бензин, дизельное топливо, смазочные масла, парафин, мазут и беззолный кокс (табл. 5.15).

Таблица 5.15. Выход продуктов из смол при разных методах их переработки

Методы переработки смолы	Выход, % (мас.)							
	бензин	дизельное топливо	мазут	парафин	пек	кокс	смазочное масло	газ и потери
Дистилляция при разной глубине отбора фракций	6	21	43	9	2	9	-	10
	5	36	29	9	2	9	-	10
	3	5	59	11,5	-	11,5	-	10
Дистилляция скрекингом	16	24	40	-	-	8	-	11
Дистилляция скрекингом и селективной экстракцией	15	38	34			6		6
Дистилляция с выработкой смазочных масел	15	30	34			6	7	7
Гидрогенизация различных фракций	20	39	-	13	-	-	18	10
	80	-	-	-	-	-	-	20

При дистилляции основными продуктами являются дизельное топливо и мазут, на долю которых приходится около 65%. Если включить крекинг, то количество бензина увеличится с 3-6 % до 15%, а при включении гидрогенизации его можно довести до 80%.

Фракции, получаемые при разгонке или крекинге буроугольной смолы, почти всегда не являются товарными продуктами и нуждаются в целом ряде очисток. Очистки могут быть следующими:

а) обработка раствором щелочи для удаления кислых продуктов, главным образом фенолов; образующиеся феноляты натрия затем разлагают диоксидом углерода, а выделяющиеся фенолы разделяют ректификацией;

б) обработка обесфеноленных фракций раствором серной кислоты (обеспиридинование) для удаления асфальтенов, азотистых оснований, тяжелых смолистых веществ;

в) экстракционная очистка с применением растворителей (метанол, жидкий диоксид серы, фенол), которые хорошо растворяют кислые составляющие и асфальтены и плохо - углеводороды.

г) адсорбционная очистка путем пропускания паров соответствующих фракций через слой активной глины.

Рассмотрим один из вариантов переработки буроугольной смолы.

Обезвоженную смолу подвергают дистилляции с получением газа, легкой и средней фракций и остатка. Легкую фракцию направляют на кислотно-щелочную очистку, среднюю - на крекинг, а остаток - на коксование.

Крекинг дает газ, бензин (на очистку), среднюю фракцию (на селективную очистку и кристаллизацию парафина) и остаток возвращается на дистилляцию.

Коксование дает газ, среднюю фракцию (идет на крекинг), тяжелую фракцию (возвращается на повторную дистилляцию) и кокс как готовый продукт.

Кристаллизация парафина дает сырой парафин и масло.

В результате еще и других технологий в итоге получают газ, бензин, дизельное топливо, смазочное масло, парафин, мазут и кокс, в следующих количествах (в %):

Газ	10	Парафин	10
Бензин	15	Мазут	20
Дизельное топливо	30	Кокс	8
Смазочное масло	7		

Переработка каменноугольной смолы, получаемой при коксовании углей, имеет свои особенности, связанные с ее составом. Ежегодно в мире производится около 16 млн т смолы. Из нее вырабатываются исходные вещества и полупродукты для синтеза красителей, полимерных материалов, фармацевтических и парфюмерных препаратов.

Каменноугольная смола образуется в результате пирогенетического разложения первичной смолы в процессе коксования при 850-950°C, поэтому она содержит наибольшее количество соединений ароматического строения и их гетероциклические аналоги, что видно из табл. 5.16.

Таблица 5.16. Состав каменноугольной смолы

Компоненты	Содержание в смоле, %	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
Нафталин	8-12	80,2	217,9
α-Метилнафталин	1-1,5	-30,7	244,8
β-Метилнафталин	1,5-2,0	34,4	241,1
Антрацен	1,2-1,8	217,5	340,7
Фенантрен	4,5-5,5	99,5	336,8
Аценафтен	1,2-1,8	95,0	276,5
Дифенил	0,1-0,2	70,6	254,9
Флуорен	1-2	114,5	295,5
Пирен	1,2-1,8	151	393
Бензпирен	Следы	176	496
Хризен	0,8-1,2	255	440
Фенол	0,2-0,4	40,6	181,9
Крезолы	0,4-0,8	12-35,5	190,8-202
Ксиленолы	0,3-0,5	26-75	203-225
Дифениленоксид	0,6-0,8	86	285,1
Карбазол	1,3-2,5	245	353
Дибензотиофен	0,2-0,3	97	333
Хинолин	0,1-0,3	-14,5	237,7
Индол	0,2-0,4	52,5	253
Тионафтен	0,3-0,4	32	219,5
Инден	0,1-0,2	-2	182
Кумарон	0,1-0,2	-18	174

Средние показатели каменноугольной смолы следующие:

Плотность, г/см³ 1,150-1,220

Содержание веществ, нерастворимых в толуоле, % от безводной смолы 7,1-

8

Фенолы 0,5-2,1

Нафталин 7,3-10,5

Антрацен (сырой) 4,5-5,6

Пиридиновые основания 0,1-0,2

Хинолиновые основания 1-3

Подготовка каменноугольной смолы к переработке заключается в ее обезвоживании и обессоливании. Обезвоживают смолу в два этапа: вначале отстаивают в обогреваемых

хранилищах при 70-80 °С, а затем греют до 125-135 °С в трубчатой печи и направляют в испаритель, в котором из-за резкого падения давления из смолы выделяются пары воды и некоторое количество легкой фракции. Пары конденсируют, и легкую фракцию используют в качестве орошения в колонне разделения смолы.

Разделение смолы на фракции осуществляют в ректификационных колоннах установок непрерывного действия. Смолу греют в печи до 380-400 °С и направляют в выносной испаритель, где пары отделяются от жидкого остатка (пека). Пек выводят из испарителя, охлаждают и направляют в сборник, а пары подают в ректификационную колонну, в нижнюю часть которой вводят перегретый водяной пар. Фракции, которые выводят из колонны, приведены в табл. 5.17.

Таблица 5.17. Параметры отбора фракций при переработке каменноугольной смолы

Фракции	Выход, % на смолу	Температура отбора, °С
Фенольная	0,7-1,0	170-175
Нафталиновая	10-11	200-205
Поглотительная	5-6	235-240
Антраценовая:		
I	8-10	270-280
II	3-5	300-305
III	9-12	310-320
Пек	53-58	>360

Самый крупнотоннажный продукт перегонки - пек, представляющий собой смесь многоядерных углеводородов и гетероциклических соединений. Пек, выводимый с установки, охлаждают до 145-160 °С в закрытых емкостях - пенотушителях, а затем гранулируют под слоем воды. В зависимости от температуры размягчения пеки бывают мягкие (размягчаются при 40-55 °С), среднетемпературные (65-90 °С) и высокотемпературные (130-150 °С).

Пек применяют как связующее для получения электродных изделий, для производства мягкой кровли, в дорожном строительстве, для выработки битумных лаков и высококачественного беззольного кокса (в печах, аналогичных по конструкции печам коксования твердого топлива).

Вопросы задания

1. Суть процесса коксования.
2. Динамика процесса коксования.
3. Факторы, влияющие на выход продуктов коксования.
4. Состав коксового газа.
5. Схема извлечения продуктов, содержащихся в прямом коксовом газе.
6. Опишите процесс извлечения продуктов, содержащихся в прямом коксовом газе.
7. Использование жидких продуктов коксования.
8. Выход продуктов из смол при разных методах их переработки.
9. Методы очистки фракций, получаемых при разгонке и крекинге бурого угольной смолы.
10. Вариант переработки бурого угольной смолы.
11. Переработка каменноугольной смолы.
12. Самый крупнотоннажный продукт перегонки каменноугольной смолы.

Список литературы:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109- 099-8.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб.: Недра, 2013. – 544 с.: ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.

Практическое занятие №9

Получение углеводородов метанола из синтез-газа.

Цель: Приобретение знаний и практических навыков в современных условиях развития альтернативных технологий в нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать основы синтеза углеводородов;

Умения: уметь выбирать направление технологии синтеза углеводородов;

Компетенции или их части:

- Способность обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-1)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для получения моторных топлив из альтернативных источников сырья на предприятиях и подразделениях нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Теоретическая часть

Синтез углеводородов. Общая характеристика процесса.

В 1923 г. Фишер и Тропш (Ф-Т) установили возможность синтеза углеводородов из СО и Н₂ на стальных стружках пропитанных щелочью. В 1934 г. фирма Рурхимия построила первую опытную установку на 1000 т/год углеводородов по синтезу (Ф-Т). Промышленное производство началось с 1938 г.

В 1938-45 гг. в Германии построено 9 установок (Ф-Т) на синтез-газе из каменного угля или кокса и 2 установки на синтез-газе из бурого угля. Эта же фирма до 1945 г. построила установки во Франции, Японии и Манчжурии. В 1945 г. суммарная мощность установок (Ф-Т) составляла 1 млн. углеводородов в год. В 1945-62 гг. все эти установки были демонтированы, но одновременно в 1956 г. в Сасолбурге (ЮАР) была введена установка Сасол-1, включающая блоки :

- разделения воздуха на кислород и водород;
- газификации угля по методу Лурги (парокислородное дутье);
- очистки синтез-газа и синтеза (Ф-Т) в стационарном слое.

Особенности синтеза (Ф-Т) - большой тепловой эффект реакции (примерно 35% от теплоты сгорания синтез-газа) и необходимость поддержания очень точного значения температуры реакции (очень трудно совместимые условия). Синтез при атмосферном давлении - в пластинчатых реакторах, а синтез при повышенном давлении - в трубчатых.

Промышленные установки работавшие до 1945 года были ориентированы главным образом на получение моторных топлив. Процесс осуществляется при атмосферном давлении 1, 2 или 3 ступени на кобальт-ториевом катализаторе при соотношении СО : Н₂ в исходном газе 1:2. В зависимости от давления менялся количественный и качественный состав продуктов синтеза. С повышением давления получается пониженный выход бензина и более высокий выход парафина. Последние достижения в области синтеза (Ф - Т) - создание фирмой Келлог процесса с кипящим слоем катализатора. Схема установки Сасол-3 (ЮАР) состоит в следующем.

Синтез-газ компрессором подается через трубчатую печь и с температурой 160°С и давлением 2.2 МПа смешивается с катализатором из сепаратора, имеющего температуру 350°С и после этого поступает в вертикальный лифт-реактор (снизу вверх). В лифт-реакторе есть 2 яруса водяных трубчатых холодильников. Из лифт-реактора смесь поступает в сепаратор, откуда снизу катализатор идет снова на смешение с синтез-газом, а продукты реакции сверху - на блок разделения. На блоке разделения в колоннах получают тяжелое масло, легкое масло (бензин), остаточный газ и шлам. Реактор имеет диаметр 2 м, высота его 30 м. Циркуляция катализатора 6000 т/м² час. Количество исходного синтез-газа 90-100 тыс. м³ /час. Расход угля 6 тн./тн. ИЖТ.

Синтез метанола.

Мировая потребность в метаноле (в тыс.тн.) без учета производства высокооктанового бензина из метанола по способу Мобил следующая: Химическое сырье - 21000 Производство МТБЭ - 10000 Добавка к бензину - 5000

Сейчас основное количество метанола получают из природного газа (16 млн.тн.), а из угля Всего 0,8 млн.тн./г. Сырье - синтез-газ с отношением СО: Н₂ от 1:5 до 1:10. Катализаторы - цинк-хромовые (ф.БАСФ) или цинк-медные (ф.Лурги). Режим: на цинк-кобальте - температура 360-380°С. давление 25-30 МПа, скорость до 60000 ч⁻¹.

На цинк-меди - температура 220-280°С. давление 4-6 МПа (используется в России).

Схема получения метанола по Лурги.

Очищенный синтез-газ компрессором через нагреватели подается в трубчатый реактор, охлаждаемый водой.

Из реактора катализат конденсируется и поступает в сепаратор, из которого газовая фаза подается компрессором назад на рециркуляцию, до нагревателя, а жидкая фаза - в колонну, где разделяется на метанол и кубовый остаток. При этом в растворе на 1 кг метанола получается 1.4 кг пара высокого давления.

Свойства метанола: температура кипения - 64.7°С, плотность - 793, теплота испарения - 1100 КДж/кг.

Использование бензина на транспорте дает много вредных выбросов в атмосферу и полагают, что применение метанола может решить частично проблему. Здесь возможны варианты:

- метанол, как заменитель бензина
- метанол как добавка к бензинам:
- метанол как сырье для производства МТБЭ и МТАЗ;
- получение бензина из метанола.

Получение бензина из метанола.

Наиболее известен процесс фирмы Мобил Ойл. Схема его похожа на установку Г-43-107: лифт-реактор, сепаратор, регенератор связанные переточными трубами и из сепаратора продукты реакции через холодильник в колонну разделения бензина и воды. Лифт-реактор по высоте охлаждается в нескольких зонах, чтобы отвести большое количество избыточного тепла. Метанол подается снизу лифт-реактора. Катализатор специальный, цеолитный. На 1 т. метанола образуется 440 кг углеводородов и 560 кг вода. Бензин получают с ОЧ - 93.

Сравнительная оценка методов.

Полученный продукт		К.П.Д., %
Прямое гидрирование угля	Бензин	56
Процесс Ф-Т	Бензин	38
Процесс Ф-Т	Дизтопливо	44
Синтез метанола	Метанол	49
Процесс Мобил	Бензин	44

Термический к. п. д. - это отношение тепла сгорания конечных продуктов к теплоте сгорания исходных продуктов.

В целом же экономическая целесообразность получения ИЖТ из угля определяется соотношением цен на уголь и нефть. Если оно 1:10-1:15, то получение ИЖТ становится выгодным. Пока же это соотношение 1:5- 1:8.

Вопросы задания

1. Особенности синтеза углеводородов.
2. Описание схемы установки синтеза углеводородов Сасол-3.
3. Синтез метанола.
4. Схема получения метанола по Лурги.
5. Получение бензина из метанола.
6. Сравнительная оценка методов синтеза углеводородов.

Список литературы:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109- 099-8.
2. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С.А. Ахметов. – СПб.: Недра, 2013. – 544 с.: ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.
3. Мановян, А.К. Технология переработки природных энергоносителей: учеб. пособие / А. К. Мановян. – М.: Химия: Колос С, 2004. – 456 с. – (Для высшей школы). – Библиогр.: с. 453-455. – ISBN 5-98109-004-9.
4. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт; [пер. с англ.]; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с.: ил. – ISBN 978-0-8493-7033-5 (англ.) – ISBN 978-5-91884-040-5.

Практическое занятие № 10

Экономические и экологические проблемы получения альтернативных топлив.

Цель: Приобретение знаний и практических навыков в современных условиях развития альтернативных технологий в нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы семинара, формируемые компетенции или их части:

Знания: знать экономические и экологические проблемы при получении альтернативных топлив;

Умения: уметь оценить экономические риски и экологические последствия при производстве альтернативных топлив;

Компетенции или их части:

- Способность обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья (ПК-1)

Актуальность темы: Знания и умения, полученные в ходе практического занятия, будут использованы при написании дипломной работы бакалавра, и при дальнейшей их производственной деятельности для получения моторных топлив из альтернативных источников сырья на предприятиях и подразделениях нефтегазоперерабатывающей промышленности.

Теоретическая часть

Сегодня общеизвестен и доказан факт пагубного влияния на окружающую среду традиционных энергодобывающих технологий (в т.ч. ядерных и термоядерных), их применение неизбежно ведет к катастрофическому изменению климата.

Важным аспектом использования альтернативных источников энергии является их экологичность. Экологическая чистота любого продукта в современном мире имеет принципиальное значение, поскольку эта особенность влияет сразу на огромное количество сфер нашей жизни: здоровье населения страны, чистая окружающая среда, снижение количества заболеваний, связанных с техногенными факторами и т.д.

Автотранспорт сегодня практически полностью представлен автомобилями, работающими на ископаемом топливе. Более 99 % топлива, используемого на транспорте, производится из нефти. Однако автомобили могут ездить и на альтернативном топливе, вырабатываемом за счет возобновляемых источников энергии, в первую очередь, из биомассы.

С целью выполнения обязательств по Киотскому протоколу и для повышения уровня энергетической безопасности Евросоюз принял Директиву по использованию биотоплива. Согласно Директиве для национальных целей установлено "контрольное значение" в объеме 2% в 2005 и 5,75% в 2010 (см. текст Директивы). Документ, названный "Стратегией для биотоплива", принятый Евросоюзом в феврале 2000 года, описывает рыночный, законодательный и исследовательский потенциал по увеличению использования биотоплива. И как результат подобных усилий, такие страны как Франция и Германия объявляют о своих амбициозных целях в области производства биодизеля и этанола, согласие которым поставленная цель (5.75%) должна быть достигнута ранее установленного срока - 2010 год.

В качестве топлива для автомобилей можно использовать электроэнергию или водород, которые можно получить за счет как ископаемых, так и возобновляемых источников энергии. Тем не менее, разработка автомобилей, использующих эти виды топлива, включая и топливные элементы, находится еще на раннем этапе, к тому же используемое ими топливо, в основном производится за счет ископаемых источников энергии (выработка электроэнергии или получение водорода).

Экологичным источником энергии является и энергия Солнца. Собранные солнечными коллекторами тепло заменяет энергию, произведенную при помощи загрязняющих окружающую

среду технологий. В этом состоит главный экологический эффект солнечной энергетики. Обычно солнечные коллекторы устанавливают на крышах зданий, при этом они не оказывают никакого влияния на вид и экологию данной местности.

Поскольку при использовании фотоэлектрических систем не сжигается топливо и не имеется движущихся частей, они являются бесшумными и чистыми. Эта их особенность чрезвычайно полезна там, где единственной альтернативой для получения света и электропитания являются дизель-генераторы и керосиновые лампы.

С точки зрения экологии приливные электростанции имеют бесспорное преимущество перед тепловыми электростанциями, сжигающими нефть и каменный уголь.

Экономический аспект

Переход на альтернативные технологии в энергетике позволит сохранить топливные ресурсы страны для переработки в химической и других отраслях промышленности. Кроме того, стоимость энергии, производимой многими альтернативными источниками, уже сегодня ниже стоимости энергии из традиционных источников, да и сроки окупаемости строительства альтернативных электростанций существенно короче. Цены на альтернативную энергию снижаются, на традиционную - постоянно растут.

Наиболее перспективным, экономически и энергетически выгодным вариантом альтернативных источников энергии, является биотопливо (биоэтанол). Если раскрыть концепцию производства биотоплива и озвучить ее простыми словами, то она звучит примерно так: запасов сырья для производства биотоплива (растения) на планете много, эти запасы возобновляемы (через естественные процессы распространения растений и искусственные насаждения). При этом, сырье из растений содержит большое количество Сахаров (в том числе - глюкозы), которые при расщеплении и дальнейшем использовании можно превратить в этанол и другие более сложные химические соединения. Помимо биоэтанола, который можно использовать в качестве источника энергии, можно также получить биогаз, биодизель, «пеллеты» из древесно-корковых отходов и так далее.

Первый автомобиль Генри Форда был разработан для езды на этаноле. Таким же был и первый автомобиль с двигателем с искровым зажиганием, созданный немцем Николасом Отто во второй половине 19 века. Дизельный автомобиль Рудольфа Дизеля использовал топливо, произведенное из арахисового масла. Во время Второй мировой войны, когда перебои, с поставками нефти были частым явлением, США, Бразилия и многие страны Европы использовали этанол или газ, полученные путем газификации древесины. Тем не менее, в послевоенный период, когда нефть оказалась такой дешевой, а ее объемы казались неисчерпаемыми, интерес к биотопливу пропал.

Для экономики определяющими факторами является следующее:

- физико-химические свойства, агрегатное состояние и стоимость исходного сырья;
- термический к.п.д. процесса и его реальная энергетическая эффективность;
- расход катализаторов, реагентов, энергетических ресурсов и воды;
- сложность и трудоемкость ремонтного обслуживания;
- район добычи сырья и строительство предприятий по его переработке.

Экономически более выгодна переработка битумных песков. Имеются также технико-экономические показатели переработки смеси аравийских нефтей в сравнении с альтернативными нефтями - тяжелой босканской и синтетическими из угля и сланцев.

Рентабельность методов переработки угля в синтетические топлива (моторные) будет нормальной при цене на уголь 30-50 долл. /тн., и цене на нефть 250-300 долл. /т;

Увеличивающееся загрязнение окружающей среды, нарушение теплового баланса атмосферы постепенно приводят к глобальным изменениям климата. В условиях нарастающего дефицита энергии, угрозы мирового энергетического кризиса и глобальной экологической катастрофы большое значение для перехода к устойчивому развитию России и мирового

сообщества имеет альтернативная энергетика, которой уделяется все большее внимание в теории и практике.

Всякое промышленное производство связано с загрязнением окружающей среды. Не является исключением и производство альтернативных топлив. Так, в процессе переработки угля образуется много трудно утилизируемого шлама, различных сточных вод, вредных газов и т.д. То же при переработке природных нефтебитумов и биомасс.

Но существенное загрязнение окружающей среды имеет место при использовании топлив или другой промышленной продукции. Развитие автотранспорта, начиная с 50-х годов существенно, изменило картину загрязнения окружающей среды.

В среднем, один грузовой автомобиль выбрасывает в год до 3 тн. вредных веществ. Доля автотранспорта в загрязнении среды в ряде городов составляет 40%, а в крупных до 60%.

На основе изложенного можно сделать вывод, что производство альтернативных топлив из твердых видов сырья сопряжено с увеличением капиталов и материалоемкости, привлечением дополнительной рабочей силы при строительстве и эксплуатации предприятий по получению синтетических жидких топлив. По приближенной оценке эти показатели возрастают по сравнению с переработкой традиционной нефти в 3-4 раза, расход воды увеличивается минимум в 2-4 раза, а выбросы в атмосферу в 1,4-1,5 раза.

С точки зрения стремительно развивающегося мира в эпоху глобализации, альтернативные источники энергии - это залог национальной и глобальной энергетической безопасности.

По всем видам альтернативных источников энергии Россия занимает низкие позиции в мире. В нашей стране отсутствует правовая база для внедрения альтернативных источников энергии, нет никаких стимулов для развития этого направления. В стране отсутствует отрасль, объединяющая все разрозненные разработки в единый стратегический замысел. В концепции Минтопэнерго альтернативным источникам энергии отводится третьестепенная, вспомогательная роль. В концепциях РАН РФ практически отсутствует стратегия полномасштабного перехода к альтернативной энергетике и по-прежнему делается ставка на малую, автономную энергетику, причем в весьма отдаленном будущем, что, конечно скажется на экономическом отставании страны, а также на экологической обстановке как в стране так и в мире в целом.

Актуальность проблемы альтернативной энергетики повышается и тем, что на сегодняшний день Россия находится в стадии очень высоких темпов роста электропотребления. И при этом темпе энергопотребления, который сегодня Россия демонстрирует и можно надеяться, что эта динамика продолжится, поскольку это связано с ростом промышленного производства и ростом нашей социальной и жилищной инфраструктуры, уже к 2010-2012 году дефицит может иметь серьезный характер, и это может стать глобальным тормозом общего развития страны.

А главный недостаток альтернативных источников энергии на сегодня - это дороговизна, в большой потребности количества материалов и в очень обширной территории, которая тоже не везде может быть найдена. Строят солнечные станции на крышах домов и в космосе, на орбитальных станциях. При этом используют самые современные солнечные батареи. Но, к сожалению, заменить собой традиционные виды получения электроэнергии в нужном количестве они пока не могут.

В наши дни ведущими видами топлива пока остаются нефть и газ. Но за каждым новым кубометром газа или тонны нефти нужно идти все дальше на север или восток, зарываться все глубже в землю. Не мудрено, что нефть и газ будет стоить все дороже. Замена? Нужен новый лидер энергетике. Им несомненно, станут ядерные источники. Запасы урана, если сравнить их с запасами угля, вроде бы не столько уж и велики. Но зато на единицу веса он содержит в себе энергию в миллионы раз большую, чем уголь. А итог таков: при получении электроэнергии на АЭС нужно затратить в сто тысяч раз меньше средств и труда, чем при извлечении энергии из угля. И ядерное горючее приходит на смену нефти и углю.

Всегда было так: следующий источник энергии был более мощным. То была «воинствующая» линия энергетике. Часто она шла рука об руку с военными приложениями:

атомная бомба, водородная. В погоне за избытком энергии человек все глубже погружался в стихийный мир природных явлений и до какой-то поры не очень задумывался о последствиях своих дел и поступков. Но времена изменились. Сейчас начинается новый, значительный этап земной энергетики. Появилась энергетика «щадящая», построенная так, чтобы человек не рубил сук, на котором он сидит, заботился об охране уже сильно поврежденной биосферы.

Вопросыизадания

1. Важныйаспектиспользованияальтернативныхисточниковэнергии.
2. Перспективыповышенияэкологичностимоторныхтоплив.
3. Основныефакторыпрепятствующиеиспользованиюбиотоплива.
4. ДостоинстваинедостаткииперспективыпереработкиТГИ.
5. Основнойтекущийнедостатокальтернативныхисточниковэнергии.

Список литературы:

- 1.Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химическиепроцессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109- 099-8.
2. Ахметов,С.А.Технологияглубокойпереработкинефтиигаза :учеб.пособиедлявузов /С.А.Ахметов.–СПб.:Недра,2013.–544с.:ил.–Библиогр.:с.541.–ISBN978-5-905153-44-2.
3. Элверс, Б. Топлива. Производство, применение, свойства / Б. Элверс ; [пер. с англ.] ; под ред. Т.Н. Митусовой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 416 с. : ил. – ISBN 978-3-527-30740-1 (англ.). – ISBN 978-5-91884-037-5.

Список рекомендуемой литературы

Основная литература:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти: в 4 ч. / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
2. Капустин, В. М. Технология производства автомобильных бензинов / В. М. Капустин. – М. : Химия, 2015. – 256 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 253-254. – ISBN 978-5-98109-106-3.
3. Ахметов,С.А. Технология глубокойпереработкинефтиигаза :учеб.пособиедлявузов /С.А.Ахметов.–СПб.:Недра,2013.–544с.:ил.–Библиогр.:с.541.–ISBN978-5-905153-44-2..

Дополнительная литература:

1. Элверс, Б. Топлива. Производство, применение, свойства / Б. Элверс ; [пер. с англ.] ; под ред. Т.Н. Митусовой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 416 с. : ил. – ISBN 978-3-527-30740-1 (англ.). – ISBN 978-5-91884-037-5.
2. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы/Х.Анчита,Дж.Спейт;[пер.сангл.];подред.О.Ф.Глаголевой.–СПб.:ЦОП «Профессия»,2012.–384с.:ил.–ISBN978-0-8493-7033-5(англ.)–ISBN978-5-91884-040-5.
3. Переработканефти:теоретическиеитехнологическиеаспекты/подред.Н.Г.Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с. : ил. – ISBN 5- 93969-040-8.
4. Мановян,А.К.Технологияпереработкиприродныхэнергоносителей:учеб.пособие/А. К.Мановян.–М.:Химия: КолосС,2004. –456с.–(Длявысшейшколы). –Библиогр.: с.453-455.– ISBN 5-98109-004-9

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания

ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОРГАНИЗАЦИИ И ПРОВЕДЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ

ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Направление подготовки/специальность	21.03.01 Нефтегазовое дело
Направленность (профиль)/специализация	«Эксплуатация и обслуживание объектов транспорта, хранения и переработки нефти и газа»
Форма обучения	Очная
Год начала обучения	
Реализуется	8 семестре

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ.....	5
ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ.....	6
САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА.....	7
САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЙ.....	7
ИНЫЕ ФОРМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.....	7
КОНТРОЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ ПРЕПОДАВАТЕЛЯМИ.....	7
КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.....	8
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	8

ВВЕДЕНИЕ

Целью изучения дисциплины является формирование набора профессиональных компетенций выпускника по направлению подготовки 21.03.01 Нефтегазовое дело..

В задачи изучения дисциплины входит формирование у студентов знаний о принципах устойчивого функционирования отрасли нефтеобеспечения, о существующем и разрабатываемом ассортименте нефтепродуктов; также для эффективной работы предприятий нефтепереработки и нефтеобеспечения необходимо понимать суть, методы и принципы маркетинга нефтепродуктов.

Дисциплина относится к профессиональному циклу Б1.В.04 (вариативная часть, дисциплины по выбору). Ее освоение происходит в 8 семестре.

Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины:

Код	Формулировка
ПК-1	Способен обеспечить технологическое сопровождение процесса переработки нефти, газа и химического сырья.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ

Реализация образовательной программы подготовки бакалавров должна обеспечиваться доступом каждого к библиотечным фондам и базам данных, формируемым по полному перечню дисциплин образовательной программы. Библиотека вуза должна иметь достаточное количество современных учебников и учебных пособий по всем циклам дисциплин и постоянно пополняться научной литературой и периодическими изданиями экологического профиля. Во время самостоятельной подготовки обучающиеся должны быть обеспечены доступом к сети Интернет.

Объем времени, отведенный на внеаудиторную самостоятельную работу, находит отражение:

- в рабочем учебном плане – в целом по образовательной программе, по каждому блоку, по дисциплине (модулю);
- в рабочих программах учебных дисциплин (модулей) с распределением по разделам или конкретным темам.

Под самостоятельной работой бакалавров понимается планируемая учебная, учебно-исследовательская, а также научно-исследовательская работа, которая выполняется во внеаудиторное время по инициативе бакалавра или по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

Самостоятельная работа проводится с целью:

- систематизации и закрепления полученных теоретических знаний и практических умений обучающихся;
- углубления и расширения теоретических знаний;
- формирования умений использовать нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развития познавательных способностей и активности: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности, организованности;
- формирования практических умений и навыков;
- развития исследовательских умений.

Задачи самостоятельной работы:

- овладение теоретическими знаниями и современными научно-техническими и практическими проблемами промышленной экологии;
- формирование опыта собственной поисковой, творческой, научно-исследовательской деятельности.

Самостоятельная работа способствует развитию ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального (в том числе научного) уровня.

ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ

Основными видами самостоятельной учебной деятельности бакалавров являются:

- 1) предварительная подготовка к аудиторным занятиям, в том числе к лекциям, на которых будет изучаться новый, незнакомый материал;
- 2) своевременная доработка конспектов лекций;
- 3) подбор, изучение, анализ, при необходимости, конспектирование рекомендованных литературных источников;
- 4) выяснение наиболее сложных, непонятных вопросов и их уточнение в время консультаций;
- 5) подготовка к зачету или экзамену;
- 6) выполнение собственных научных исследований, либо участие в научных исследованиях, проводимых на кафедре;
- 7) систематическое изучение периодической печати, научных монографий, поиск и анализ дополнительной информации по учебным дисциплинам.

На самостоятельную работу бакалавров, обучающихся по направлению 18.03.01

«Химическая технология», по дисциплине «Технология нефтехимического синтеза» отводится 51 астрономический час.

Виды самостоятельной работы по дисциплине «Технология нефтехимического синтеза» могут быть разделены на основные (аудиторные) и дополнительные (внеаудиторные).

Основные виды самостоятельной работы выполняются в обязательном порядке с последующим контролем результатов преподавателем, который проводит практические занятия.

Дополнительные (внеаудиторные) виды самостоятельной работы выполняются по выбору бакалавра и заданию преподавателя без его непосредственного участия. Дополнительные виды самостоятельной работы по дисциплине рекомендуются тем бакалаврам, которые наиболее заинтересованы в изучении дисциплины.

К основным (обязательным) видам самостоятельной работы бакалавров при изучении дисциплины «Перспективные процессы нефтепереработки и нефтехимии» относятся:

- а) самостоятельное изучение теоретического материала;

Дополнительными видами самостоятельной работы являются:

- а) подготовка докладов и сообщений для выступления на семинарах; б) участие в ежегодной научно-технической конференции;

Дополнительные виды самостоятельной работы не являются обязательными и выполняются бакалаврами по собственной инициативе с предварительным согласованием с преподавателем, либо при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

Виды и содержание самостоятельной работы, формы их контроля:

Коды реализуемых компетенций	Вид деятельности студентов	Итоговый продукт самостоятельной работы	Средства и технологии оценки	Объём часов, в том числе		
				СРС	Контактная работа с преподавателем	Всего
8 семестр						
ПК-1	Самостоятельное изучение литературы по темам 1– 10	Конспект	Проверка конспекта, собеседование	40	10	50
ПК-1	Подготовка к практическим занятиям	Индивидуальное задание	Проверка задания, собеседование	25	5	30
ПК-1	Подготовка к лекциям	Конспект	Проверка конспекта, собеседование	6	2	8
Итого за 8 семестр				71	17	88
Итого				71	17	88

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Самостоятельное изучение теоретического материала по дисциплине «Технология нефтехимического синтеза» предусмотрено на всём протяжении курса. Такая работа сопровождает лабораторные работы, текущий контроль и промежуточную аттестацию, и в то же время является отдельным видом самостоятельной работы.

Источники для самостоятельного изучения теоретического материала по дисциплине

«Перспективные процессы нефтепереработки и нефтехимии»:

- учебники по предмету;
- учебные пособия по отдельным темам;
- научные статьи в периодической печати и рекомендованных сборниках;
- научные монографии.

Умение бакалавров быстро и правильно подобрать литературу, необходимую для выполнения учебных заданий и научной работы, является залогом успешного обучения. Самостоятельный подбор литературы осуществляется при подготовке к практическим занятиям, при написании научных рефератов.

Выполнение самостоятельной работы на занятиях с проверкой результатов преподавателем позволяет бакалаврам усваивать изучаемый материал более глубоко.

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЙ

Задания для самостоятельной работы преимущественно содержатся в учебно-методическом комплексе дисциплины (практикум). Сдача выполненного задания производится преподавателю, ведущему практические занятия, в установленные сроки.

ИНЫЕ ФОРМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

К иным формам самостоятельной работы бакалавров относятся: подготовка сообщений, докладов, выступлений на «круглых столах», семинарах, конференциях. Если преподаватель поручил бакалавру подготовить доклад к семинару, сообщение или иное выступление, то самостоятельная работа по их написанию может проходить в следующей последовательности.

1. Нужно подобрать литературу, проконсультироваться у преподавателя по содержанию предстоящего доклада (выступления).
2. Необходимо изучить литературу, сгруппировать материал и составить подробный план доклада (выступления).
3. Следует написать полный текст доклада (выступления). Для выступления с докладом обычно отводится 10-12 минут, поэтому все содержание доклада должно быть не более 7-10 страниц.
4. Бакалавру рекомендуется продумать методику чтения доклада. При возможности следует подготовить доклад с презентацией или раздаточным материалом.
5. Важно потренироваться в чтении доклада.

КОНТРОЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРОВ ПРЕПОДАВАТЕЛЯМИ

Оценка самостоятельной работы бакалавра влияет на итоговую оценку по дисциплине

«Перспективные процессы нефтепереработки и нефтехимии» следующим образом: во-первых, оценка самостоятельной работы учитывается в такой форме текущего контроля, как опрос на занятиях; во-вторых, самостоятельная работа по предмету поощряется, и преподаватель может использовать (и, как правило, использует) оценку самостоятельной работы в качестве поощрительной составляющей; в спорных моментах оценка самостоятельной работы может разрешить ситуацию в пользу обучающегося.

Контроль самостоятельной работы бакалавров предусматривает:

- соотношение содержания контроля с целями обучения;
- объективность контроля;
- валидность контроля (соответствие предъявляемых заданий тому, что предполагается проверить);
- дифференциацию контрольно-измерительных материалов.

Основными формами контроля самостоятельной работы бакалавра преподавателями являются:

1. просмотр и проверка продукта самостоятельной работы преподавателем;
2. самопроверка, взаимопроверка выполненного задания в группе;
3. обсуждение результатов выполненной работы на занятии;

4. письменный опрос;
5. индивидуальное собеседование;

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Независимо от вида самостоятельной работы критериями оценки самостоятельной работы могут считаться:

- уровень освоения бакалавром учебного материала;
- умение бакалавра использовать теоретические знания при выполнении практических задач;
- умение бакалавра активно использовать электронные образовательные ресурсы, находить информацию, изучать ее и применять на практике;
- умение ориентироваться в потоке информации, выделять главное;
- обоснованность и четкость изложения материала;
- оформление материала в соответствии с требованиями.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти: в 4 ч. / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
2. Капустин, В. М. Технология производства автомобильных бензинов / В. М. Капустин. – М. : Химия, 2015. – 256 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 253-254. – ISBN 978-5-98109-106-3.
3. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2..

Дополнительная литература:

1. Элверс, Б. Топлива. Производство, применение, свойства / Б. Элверс ; [пер. с англ.] ; под ред. Т. Н. Митусовой. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 416 с. : ил. – ISBN 978-3-527-30740-1 (англ.). – ISBN 978-5-91884-037-5.
2. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт; [пер. с англ.]; под ред. О. Ф. Глаголевой. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с. : ил. – ISBN 978-0-8493-7033-5 (англ.) – ISBN 978-5-91884-040-5.
3. Переработка нефти: теоретические и технологические аспекты / под ред. Н. Г. Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с. : ил. – ISBN 5- 93969-040-8.
4. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей: учеб. пособие / А. К. Мановян. – М. : Химия: Колос С, 2004. – 456 с. – (Для высшей школы). – Библиогр.: с. 453-455. – ISBN 5-98109-004-9